

Konventionelle und kombinatorische Suche nach neuen Katalysatoren für die selektive Oxidation von Benzol zu Phenol

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie an der Universität-Gesamthochschule Essen

Vorgelegt von Diplom-Chemiker

Matthias Orschel

aus Münster

2000

1	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Selektivoxidation von Benzol zu Phenol	2
1.1.1	Eigenschaften und Verwendung von Phenol	2
1.1.2	Darstellung von Phenol – Stand der Forschung	3
1.2	Luftsauerstoff als Oxidationsmittel	11
1.3	Sol-Gel-Katalysatoren	15
1.4	Kombinatorische Chemie	18
1.4.1	Anwendungsgebiete	19
1.4.2	Herstellung und Charakterisierung von Materialbibliotheken	19
1.4.3	Bestimmung katalytischer Eigenschaften von Materialbibliotheken	21
1.5	Problemstellung und einleitende Versuchsplanung	24
2	Ergebnisse und Diskussion	26
2.1	Konventionelle Katalysatordarstellung	26
2.1.1	Auswahl der aktiven Metalle	27
2.1.2	Synthese der Mischoxide	27
2.2	Kombinatorische Katalysatordarstellung	28
2.2.1	Auswahl der aktiven Metalle und der Matr ixmaterialien	29
2.2.2	Synthese der Sol-Gel- und Tränkkatalysator -Bibliotheken	30
2.3	Katalysatorcharakterisierung	33
2.3.1	Physisorptionsmessungen	33
2.3.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	36
2.3.3	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenrückstreuanalytik	37
2.3.4	Röntgenfluoreszenzspektroskopie	39
2.3.5	Infrarotspektroskopie	42
2.4	Gasphasenoxidation ohne Katalysator – Autoxidation	43
2.4.1	Aufbau der Versuchsanlage – Analytik	44
2.4.2	Vorversuche	45
2.4.3	Autoxidation unter Druck	46
2.4.4	Autoxidation bei Normaldruck	51
2.4.5	Weiterführende Untersuchungen – Massenbilanzen	53
2.5	Gasphasenoxidation im katalytischen Festbettreaktor	55
2.5.1	Nachstellungen von literaturbekannten Katalysatorsystemen	55

2.5.2	Katalysatorvorversuche	58
2.5.3	Optimierung des Katalysators AMM-V ₃ Si und Variation der Versuchsparameter	61
2.5.4	Pulsexperimente am AMM-V ₃ Si	65
2.5.5	Adsorptions/Desorptionsversuche am AMM-V ₃ Si	68
2.6	Gasphasenoxidation im kombinatorischen Maßstab	71
2.6.1	Allgemeiner Versuchsaufbau	72
2.6.2	Modellreaktion selektive Oxidation von Propen	75
2.6.3	Modellreaktion Hydrierung von Propen	82
2.6.4	Modellreaktion selektive Oxidation von Propen auf robotersynthetisierten Katalysatorbibliotheken – Optimierung der Versuchsanlage	84
2.6.5	Erweiterung der Versuchsanlage für die selektive Oxidation von Benzol	89
2.6.6	Selektive Oxidation von Benzol	91
3	Experimenteller Teil	103
3.1	Konventionelle Katalysatordarstellung	103
3.1.1	AMM-Katalysatoren	103
3.1.2	Katalysatoren auf Basis von Vanadiumoxid	104
3.1.3	Sonstige Katalysatoren	105
3.2	Kombinatorische Katalysatordarstellung	105
3.2.1	Synthese der Sol-Gel-Bibliotheken	105
3.2.2	Synthese der Tränkkatalysatorbibliotheken	109
3.3	Katalysatorcharakterisierung	110
3.3.1	Physisorptionsmessungen	110
3.3.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	111
3.3.3	Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenrückstreuanalytik	111
3.3.4	Röntgenfluoreszenzspektroskopie	112
3.3.5	Infrarotspektroskopie	112
3.4	Gasphasenoxidation im Strömungsrohr	113
3.4.1	Gasphasenoxidation ohne Katalysator – Autoxidation	113
3.4.2	Gasphasenoxidation im katalytischen Festbettreaktor	115
3.4.3	Pulsexperimente	115
3.4.4	Adsorptions/Desorptionsversuche	116

3.5	Gasphasenoxidation im kombinatorischen Maßstab	117
3.6	Gaschromatographische Bestimmung von Phenol	119
4	Zusammenfassung und Ausblick	121
5	Anhang	125
5.1	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	125
5.2	Verzeichnis der verwendeten Chemikalien	127
5.3	Verzeichnis der verwendeten Geräte und Software	128
5.4	Konstruktionszeichnungen der druckbetriebenen Strömungsrohre	130
6	Literaturverzeichnis	132

1 Einleitung und Problemstellung

Katalysatoren aller Art spielen in Organismen (als sogenannte Biokatalysatoren, insbesondere die Enzyme) und in der Technik eine außerordentlich wichtige Rolle. Aber gerade auf dem Gebiet der heterogen katalysierten Direktoxidation von Kohlenwasserstoffen zu Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Epoxiden und Säuren mit Luftsauerstoff sind derzeit nur wenige Prozesse in technischem Maßstab realisiert. Dazu gehören z.B. die Umsetzung von Butan zu Maleinsäureanhydrid^[1,2] oder die Oxidation von Ethen zu Ethylenoxid^[3,4]. So wird Phenol noch heute hauptsächlich durch einen Mehrstufenprozeß, den Hock-Prozeß, hergestellt, wobei pro Tonne Phenol 0,6 t Aceton als Kopplungsprodukt anfallen, dessen Vermarktung die Wirtschaftlichkeit des Prozesses stark beeinflusst. Eine der großen Herausforderungen in der heterogenen Katalyse ist die Entwicklung neuer selektiver Katalysatoren für die Direktoxidation von Benzol zu Phenol. Neben einer hohen Aktivität des Katalysators ist vor allem eine hohe Selektivität bezüglich des Zielproduktes erforderlich, um den wirtschaftlichen aber auch den immer mehr in den Vordergrund rückenden ökologischen Anforderungen neuer Verfahren gerecht zu werden und Abfall - oder Folgeprodukte zu vermeiden. Dabei sind die speziellen Anforderungen an die Zusammensetzung und die Morphologie des Katalysators vom jeweiligen Oxidationsprozeß und den Reaktionsbedingungen abhängig. Der Sol-Gel-Prozeß bietet hier die Möglichkeit, die Eigenschaften eines Katalysators schon während der Herstellung einzustellen und so Einfluß auf die Nanostruktur zu nehmen.

Die Entwicklung neuer heterogener Katalysatoren ist allerdings sehr aufwendig. Ein Grund dafür ist, daß die meisten technischen Katalysatoren Misch - oder Mehrstoffsysteme sind, die neben der katalytisch wirksamen Substanz noch sogenannte Promotoren enthalten, welche die Katalysatorwirkung verstärken, wie zum Beispiel Kaliumoxid als Promotor eines Eisenoxid/Aluminiumoxid -Katalysators bei der Ammoniak synthese. So wurden beispielsweise bei der Suche nach Antiklopfmitteln rund 30000 und bei der Entwicklung des Haber -Bosch-Verfahrens ungefähr 20000 verschiedene Katalysatoren erprobt^[5]. Eine Verkürzung von Entwicklungszeiten ist somit unerlässlich, um den steigenden Bedarf an neuen heterogenen Katalysatoren zu decken. Mit Hilfe der kombinatorischen Chemie, die sich in der pharmazeutischen

Chemie schon längst etabliert hat ^[6], kann auch in der heterogenen Katalyse der Material- und Zeitaufwand bei der Entwicklung von funktionellen Festkörpern minimiert werden.

1.1 Selektivoxidation von Benzol zu Phenol

1.1.1 Eigenschaften und Verwendung von Phenol

Die aromatische Verbindung Phenol, Grundkörper der Phenole, kommt in kleinen Mengen in Kiefernholz und in Kiefernadeln, sowie im Harn von Pflanzenfressern (als Abbauprodukt von aromatischen Aminosäuren) und im Steinkohlenteer als thermisches Zersetzungsprodukt sauerstoffhaltiger fossiler Pflanzenstoffe vor ^[7]. Phenol ist ein starkes Nervengift. Auf der Haut wirkt es stark ätzend und wird leicht resorbiert. Die Einnahme oder das Einatmen der Dämpfe führen zu Atemlähmung, zum Delirium und schließlich zum Herzstillstand. Von reinem Phenol sind durch den Mund aufgenommen schon 1 g, durch die Haut resorbiert 10 g ^[8] tödlich. Phenol ist mit einer Weltjahresproduktion von ca. 6 Mio. t (1998 ^[9]) ein wichtiges Zwischenprodukt der chemischen Industrie und wird unter anderem für die Produktion von Phenolharzen (ca. 34% der Phenolproduktion) verwendet, die über Vernetzungsreaktionen zu Phenoplasten, einer Gruppe der Duroplasten, nachgehärtet werden. Weitere Produkte sind Bisphenol A (ca. 37%), das hauptsächlich zu Polycarbonaten weiterverarbeitet wird (z. B. für Compact Disks), und Caprolactam (ca. 15%), dem Ausgangsprodukt für Nylon 6, sowie Anilin als Vorstufe für Polyurethane, Adipinsäure zur Nylon 6,6-Produktion, 2,6-Xylenol und andere Alkylphenole. Die Verwendung von Phenol in kosmetischen Mitteln (als Desinfektionsmittel in Seifen und Shampoos) ist unter Einhaltung von Einschränkungen erlaubt ^[10]. Diese einstmals so wichtige keimtötende Eigenschaft hat heute praktisch keine Bedeutung mehr. Ein Überblick über die Verwendung von Phenol ist in der Abb. 1.1 gegeben.

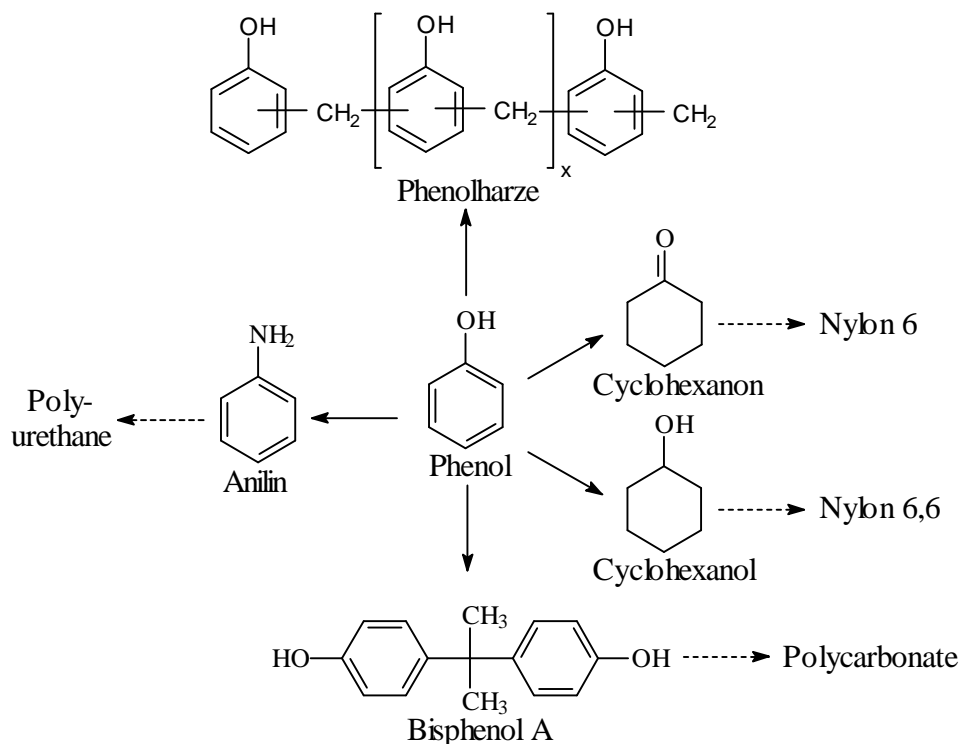


Abb. 1.1: Phenol als zentrales Zwischenprodukt in der chemischen Industrie.

1.1.2 Darstellung von Phenol – Stand der Forschung

Früher wurde Phenol aus dem zwischen 170 und 240°C überdestillierten Mittelöl (Carbolöl) des Steinkohlenteers gewonnen. Durch Zusatz von Natronlauge scheidet man Natriumphenolat ab, aus dem man mit Kohlensäure freies Phenol zurückbildet. Aus 1 t Steinkohle können so nur etwa 0,25 kg Phenol erhalten werden. Der Phenol-Anteil aus Teeren, Kokereiwässern u. Crackabwässern ist gemessen an der synthetischen Phenolproduktion nahezu bedeutungslos (ca. 3,9% der Gesamtproduktion). Heute wird es fast ausschließlich synthetisch hergestellt. Insgesamt wurden bis heute sechs verschiedene Verfahren zur industriellen Synthese von Phenol entwickelt.

Die Sulfonierung von Benzol und anschließendes Erhitzen des entstandenen Benzolsulfonats in geschmolzenen Alkalihydroxiden war die erste industriell durchgeführte Phenol-Synthese^[11,12]. Dieser 1867 von A. Wurtz und A. Kekulé

entwickelte Prozeß ist aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen und der entstehenden Nebenprodukte (hauptsächlich Natriumsulfat) trotz einer Phenolselektivität von über 90% heute nicht mehr wirtschaftlich, wie auch die Darstellung von Phenol durch Chlorierung von Benzol und alkalische Hydrolyse des dadurch synthetisierten Chlorbenzols. Zwei Varianten dieser Darstellungsrouten stellen der Raschig-Hooker Prozeß^[13] bzw. die Gulf-Oxychlorierung^[14,15] dar. Im ersten Verfahren wird Benzol in der Gasphase an einem Eisen/Kupfer-Katalysator oxychloriert und anschließend bei 450°C mit Hilfe von Tricalciumphosphat hydrolysiert. Die Gulf-Oxychlorierung wird im Gegensatz dazu in der Flüssigphase bei 50-170°C mit Salpetersäure als Katalysator durchgeführt. Die Hydrolyse erfolgt dann an einem kupferdotierten Lanthanphosphat-Katalysator. Aufgrund der aufwendigen Aufarbeitung der Produktgemische und der Umweltproblematik der Chlorchemie wird Phenol nicht mehr nach diesen beiden Verfahren hergestellt. Phenol wurde auch durch Dehydrierung von Cyclohexanol/Cyclohexanon-Gemischen gewonnen, die durch selektive Oxidation von Cyclohexan erhalten werden. In diesem Prozeß wird entweder eine Katalysatorschüttung aus Platin auf Aktivkohle, oder ein Nickel- oder Cobalt-Katalysator eingesetzt^[16,17].

Ungefähr 4,2% des Phenols werden über den sogenannten Dow-Prozeß produziert^[18,19], der im Gegensatz zu den meisten anderen Verfahren vom Toluol ausgeht (Abb. 1.2). Im ersten Reaktionsschritt wird dieses in der Flüssigphase mit atmosphärischem Sauerstoff an einem Cobalt-Katalysator bei 120-150°C und 0,5 MPa zu Benzoesäure oxidiert. Bei einer Benzoesäureausbeute von 30% wird eine Selektivität von 90% erreicht. Die oxidative Decarboxylierung der Benzoesäure (Selektivität zu Phenol ca. 90%) findet an einem Kupfer-Katalysator über Kupfer(II)-benzoat und Benzoylsalicylsäure als Zwischenstufen bei 220-250°C und Normaldruck statt.

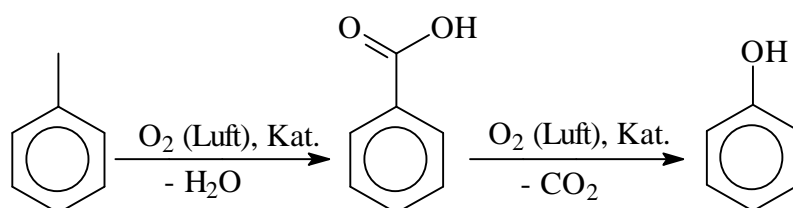


Abb. 1.2: Darstellung von Phenol nach dem Dow-Prozeß.

Das wichtigste Verfahren zur Herstellung von Phenol ist der Hock -Prozeß. Über 90% der Phenolmenge werden immer noch nach diesem von H. Hock und S. Lang entwickelten und 1944 erstmals publizierten Mehrstufenprozeß synthetisiert ^[20]. Im ersten Schritt wird Benzol mit Propen und Phosphorsäure oder Aluminiumchlorid als Katalysator alkyliert. Die Oxidation des entstandenen Cumols (Abb. 1.3) mit Luft wird dann bei Temperaturen von 90-120°C und Drücken von 0,5-0,7 MPa in einem alkalistabilisierten (pH 7-8)^[21] oder in einem unstabilisierten System (pH 3 -6)^[22] durchgeführt. Die schwefelsäurekatalysierte Spaltung des Cumolhydroperoxides in Phenol und Aceton (Abb. 1.3) erfolgt entweder homogen in der Gasphase bei der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches^[23], oder als heterogene Flüssigphasenreaktion bei 50-60°C^[24]. Als Nebenprodukt fallen pro t Phenol 0,6 t Aceton an, dessen Vermarktung für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens entscheidend ist. Aufgrund der in den letzten Jahren fallenden Acetonpreise wird seit einiger Zeit verstärkt nach Alternativprozessen geforscht.

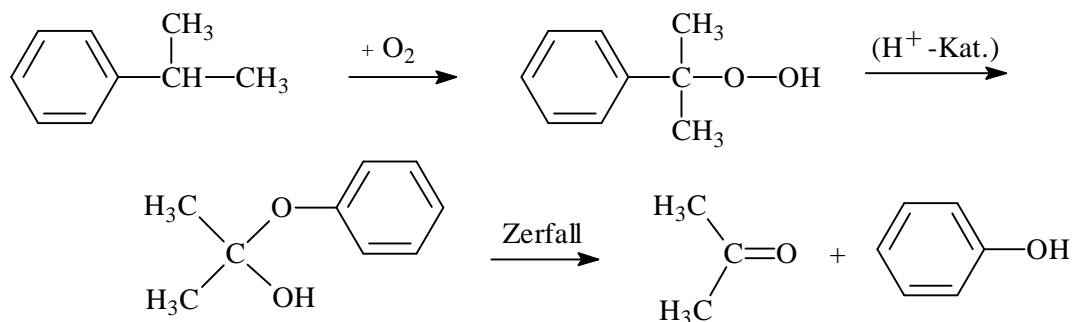


Abb. 1.3: Oxidation von Cumol und Hocksche Spaltung von Cumolhydroperoxid.

Um Nebenprodukte und Mehrstufenprozesse zu vermeiden und so möglichst umweltfreundliche und wirtschaftliche Verfahren zu entwickeln, konzentrieren sich die derzeitigen Forschungsbemühungen fast ausschließlich auf die direkte Oxidation von Benzol zu Phenol. Dabei bieten sich als mögliche Oxidationsmittel für ein neues Verfahren neben Luftsauerstoff auch Wasserstoffperoxid und Distickstoffmonoxid an, bei deren Verwendung im Idealfall nur Wasser bzw. Stickstoff als Nebenprodukte entstehen.

Die Hydroxylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit *in situ* hergestelltem Wasserstoffperoxid ist schon lange bekannt. Die Firma Imperial Chemical Industries meldete schon 1969 ein Verfahren zur Herstellung von Phenol an ^[25]. Hier wird Wasserstoffperoxid erst während der Benzoloxidation in der Flüssigphase durch Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff an einem komplizierten Katalysatorsystem aus Eisessig, Schwefelsäure, Eisensulfat und Palladium auf Kieselgel erzeugt. Allerdings liegen die Phenolausbeuten mit 15 -20% relativ niedrig. Ein ähnliches System beschreibt auch A. Kunai, der eine Kombination aus Kupfersulfat, Schwefelsäure und Platin als Katalysator verwendet^[26]. Aufbauend auf diesen Arbeiten entwickelte T. Miyake einen heterogenen Katalysator für die Oxidation mit *in situ* hergestelltem Wasserstoffperoxid^[27]. Als Katalysator dient ein mit Vanadium modifizierter Edelmetallkatalysator, mit dem Phenolselektivitäten von über 99% (bezogen auf Benzol; ohne Angabe von Umsätzen) erreicht werden. Allerdings werden keine Aussagen über Standzeiten des Katalysators und den Verlust der aktiven Komponente durch Ausbluten gemacht. Um diese Probleme zu vermeiden, führt T. Kitano die Reaktion in der Gasphase mit einem Kupfer/Palladium -Katalysator durch und erreicht so Selektivitäten von über 90% bei einem Umsatz von 0,1% ^[28,29]. Da die hohen Selektivitäten nur bei niedrigen Umsätzen erreicht werden, wurde bisher keiner dieser Prozesse industriell eingesetzt.

Besser untersucht als die Benzoloxidation mit *in situ* hergestelltem Wasserstoffperoxid ist die mit wässriger Wasserstoffperoxidlösung. Ausgangspunkt der Forschung ist in vielen Fällen die Phenoldarstellung mit Fentons Reagens (Wasserstoffperoxid und Eisen(II)-sulfat), deren radikalischer Mechanismus sehr genau untersucht worden ist^[30]. Als Reaktionsprodukte erhält man neben Phenol auch Biphenyl, Brenzcatechin und Hydrochinon. Resorcin tritt nur in Spuren auf. Die Ausbeuten an Phenol liegen unter optimalen Reaktionsbedingungen in der Größenordnung von 20%. Fentons Reagens ist mehrfach abgewandelt worden. So werden als homogene Katalysatoren z.B. Eisen(III) - Heteropolykomplexe^[31], Eisen(III)-Salze in Gegenwart von Elektronen transferreagenzien wie Tetramethylphenylendiamin ^[32], Eisen-Kronenethern^[33] oder Eisen(III)-Salze mit Chinonen^[34] eingesetzt. Neben der katalytischen Aktivität des Eisens ist die des Vanadiums besonders gut untersucht. Die erzielten Ausbeuten und Selektivitäten bei Verwendung verschiedener Vanadiumkomplexe ^[35,36,37] sind jedoch gering.

Heterogene Katalysatoren sind aufgrund der leichteren Separation vom Reaktionsgemisch von besonderem industriellen Interesse. S. Goto untersuchte Eisentränkkatalysatoren^[38,39,40]. Die Ausbeuten und Selektivitäten sind aber mit maximal 4 bzw. 12% klein und es werden keine Aussagen zur Langzeitstabilität des Katalysators gemacht. Genauere Untersuchungen von eisenhaltigen Katalysatoren bezüglich des Ausblutens liefern M. Stöckmann^[41] und F. Konietzki^[42]. Anhand der untersuchten amorphen, mikroporösen Mischoxide wird deutlich, daß selbst der Einbau des Eisens in die Katalysatormatrix den Verlust der aktiven Spezies unter Reaktionsbedingungen nicht verhindern kann. Neue Ansätze zur Benzoloxidation mit Wasserstoffperoxid ergeben sich aus der stürmischen Entwicklung der Silicalite als selektive und milde Oxidationskatalysatoren. Hohe Phenolselektivitäten bei Umsätzen über 10% werden für den Vanadiumsilicalit -2 und Titansilicalit -2 berichtet^[43]. Phenolselektivitäten von über 90% wurden für den Titansilicalit -1^[44] und titanhaltige MCM-41-Katalysatoren^[45] gefunden. Auch zinnhaltige und andere Silicalite^[46,47] sowie vanadiumhaltige MCM-41-Katalysatoren^[48] zeigen hohe Aktivitäten für die direkte Aromatenoxidation mit Wasserstoffperoxid. Dabei werden die Reaktionen entweder in einem Zweiphasengemisch oder unter Verwendung von Lösevermittlern (Acetonitril, Aceton) einphasig durchgeführt.

Neben der Oxidation mit Wasserstoffperoxid wurde auch versucht, Benzol in der Flüssigphase mit molekularem Sauerstoff direkt zu oxidieren, ohne den Umweg über *in situ* hergestelltes Wasserstoffperoxid zu nehmen. Dabei sind vor allem Katalysatorsysteme mit Eisenheteropolysäuren^[49] oder Palladiumsalzen als oxidationsaktive Substanzen untersucht worden. Dem Palladiumacetat wird in den meisten Fällen außerdem noch Phenanthrol in^[50,51] oder eine Heteropolysäure^[52] und Essigsäure zugegeben. Die Reaktionen werden diskontinuierlich im Autoklaven bei Drücken von ca. 60 bar und Temperaturen von ungefähr 130°C durchgeführt, wobei Ausbeuten von maximal 10% und Selektivitäten von bis zu 70% bezogen auf Phenol erreicht werden.

Industriell interessanter ist die katalytische Direktoxidation von Benzol zu Phenol in der Gasphase, um Probleme der Flüssigphasenverfahren, wie z.B. das Ausbluten oder die Abtrennung der Katalysatoren, zu umgehen. Alternativ zum billigsten Oxidationsmittel

Luftsauerstoff kann auch Distickstoffmonoxid eingesetzt werden. Erste Untersuchungen an Uranoxid/Vanadiumpentoxid -Katalysatoren wurden schon in den dreißiger Jahren von H. Harter gemacht^[53], der das Lachgas mit Hilfe eines elektrischen Flammboogens erzeugte. Neuere Untersuchungen von G. I. Panov zeigen, daß an eisenhaltigen Zeolithen (FeZSM-5, FeZSM-11) bei einer Temperatur von 350°C Phenol mit Selektivitäten von 100% bei vollständigen Distickstoffmonoxidumsätzen gebildet wird^[54,55]. Dieses Verfahren ist allerdings nur im Verbund mit größeren Adipinsäureproduktionen wirtschaftlich interessant, da dabei Distickstoffoxid als Nebenprodukt entsteht. Die Firma Solutia plant Phenol ab dem Jahre 2000 industriell nach diesem Prozeß herzustellen^[9].

Die Oxidation von Benzol zu Phenol mit Luftsauerstoff in der Gasphase kann formal in drei Gruppen eingeteilt werden: ohne Katalysator (Autoxidation), mit homogenen oder mit heterogenen Katalysatoren. Die Autoxidation erfolgt mit brauchbarer Geschwindigkeit erst bei relativ hohen Temperaturen (etwa ab 600°C), bei der auch schon die Dehydrierung der Aromaten unter Bildung von Polyphenolen einsetzt. Außerdem ist das gebildete Phenol gegen Oxidation weniger stabil als Benzol. Durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen läßt sich die Reaktion aber doch mit guten Phenolselektivitäten durchführen, allerdings nur, wenn bei sehr geringen Umsätzen gearbeitet wird. Die angemeldeten Verfahren sind deshalb meist als Kreisprozesse beschrieben. Die Reaktion ist in starkem Maße von den Bedingungen abhängig (z.B. Druck, Temperatur). Selbst die Form und das Material der Apparatur haben einen großen Einfluß. Zur Vermeidung der Wandeinflüsse wird z.B. eine Behandlung der Wände mit Bortrioxid empfohlen^[56]. Auch die Auskleidung des Reaktors mit Aluminium, das sich unter den Reaktionsbedingungen mit einer Schutzschicht aus Aluminiumoxid überzieht, ist vorgeschlagen worden^[57]. Insgesamt werden aber nur Selektivitäten von bis zu 50% bei geringen Umsätzen von 2 bis 3% erreicht. Nahezu alle bisher entwickelten Mechanismen basieren auf den experimentellen Daten von Bittner und Howard^[58] oder Brezinsky^[59]. Aus den daraus entwickelten Mechanismen wird deutlich, daß die Autoxidation über eine Vielzahl von Zwischenstufen abläuft. Nur durch entsprechend umfangreiche Reaktionsnetzwerke läßt sich die Kinetik der Benzoloxidation gut beschreiben. Die kompletten Mechanismen bestehen aus 120 bis 514 Teilreaktionen^[60,61,62,63]. Durch die Verwendung dampf- oder gasförmiger

Promotoren kann eine Erhöhung der Ausbeute oder eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur erreicht werden. Als sehr wirksame Promotoren wurden Bromwasserstoff und Verbindungen, die *in situ* Bromwasserstoff bilden (z.B. Dibromethan), beschrieben^[64]. Daneben werden auch Alkohole^[65], Cyclohexan^[66], Ether^[67] oder Ioddämpfe^[68] eingesetzt. Auch mit Promotoren liegen die erreichten Selektivitäten bei maximal 50%, was gegen eine technische Umsetzung der beschriebenen Verfahren spricht.

Die mit großer Zahl von Katalysatoren unter breiter Variation der Versuchsbedingungen durchgeführten Versuche zur heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Benzol mit Sauerstoff, führen in den meisten Fällen nicht oder nur in mäßiger Ausbeute zur Bildung von Phenolen. Detaillierte Informationen zu diesem Thema sind kaum vorhanden, da die dazu veröffentlichte Literatur fast ausschließlich aus Patenten besteht. Dementsprechend kritisch sind auch die angegebenen Ausbeuten und Selektivitäten zu betrachten. Es werden die unterschiedlichsten Katalysatorsysteme beschrieben. Bereits 1930 wurde ein Verfahren angemeldet, welches mit einem Katalysator aus Wolframsäure und Ammoniumchromat arbeitet^[69]. Hier werden Phenolselektivitäten von 75% ohne Angabe der Umsätze angegeben. Ein Patent der Firma Imperial Chemical Industries Limited aus dem Jahre 1949 beschreibt die Gasphasenoxidation mit „dehydratisierenden“ Katalysatoren, mit denen bei 700°C Benzol mit einer Ausbeute von maximal 6% und einer Selektivität von 50% zu Phenol umgesetzt wird^[70]. Geeignete Katalysatoren sind z. B. Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid. Größere Mengen freier Alkalimetallionen wirken sich dabei negativ auf die Reaktion aus. Keine Angaben zu Ausbeuten und Selektivitäten werden in einer Anmeldung gemacht, in der die Benzoloxidation an einem Bleioxid/Graphit -Katalysator durchgeführt wird^[71]. In vielen Fällen wirkt sich eine Zumischung von Wasserdampf positiv auf die Phenol ausbeuten aus. So werden gute Ergebnisse mit Katalysatoren erzielt, die aus Kupferphosphat und Eisen-, Mangan-, Kobalt-, oder Nickeloxid durch Verreiben und anschließende Kalzinierung bei 550°C hergestellt werden. Bei einem dreifachen molaren Wasserüberschuß (bezogen auf Benzol) und einer Temperatur von 505°C werden Selektivitäten von 69% bei Ausbeuten von 5% an einem Eisenoxid/Kupferphosphat -Katalysator erreicht^[72]. Ähnlich gute Ergebnisse unter diesen Bedingungen können nach einem japanischen Patent auch mit einem Tellursäure/Siliciumdioxid -Katalysator bei

Temperaturen von 500-525°C erhalten werden^[73]. Eine Veröffentlichung der Erfinder drei Jahre später beschreibt genau dieses Katalysatorsystem. Allerdings liegen die berichteten Phenolausbeuten bei ähnlichen Reaktionsbedingungen hier nur noch bei maximal 0,1 %^[74] bei Umsätzen unter 1%. In einem Patent der Firma Toray wird ein Kupferborat-Katalysator beschrieben, an dem bei extrem hohen Temperaturen von 680°C Phenol mit einer Selektivität von 40% bei 12,8% Umsatz gebildet wird^[75]. Auch hier wird dem Reaktionsgemisch Wasser zugesetzt. Wie bei den homogenen Gasphasenreaktionen kann auch bei Verwendung heterogener Katalysatoren der Zusatz von gasförmigen Promotoren vorteilhaft sein. So beschreibt die Firma Ube Industries verschiedene oxidische Katalysatoren auf der Basis von Zinkoxid, die in Gasphasenreaktionen bei Anwesenheit von 0,34 Mol Methanol pro Mol Benzol Phenol mit einer Ausbeute von maximal 25% und einer Selektivität von 55% bilden^[76,77]. Auch hier werden Vollkontaktkatalysatoren eingesetzt, die durch mehrstufige Knet- und Kalzinierungsprozesse aus z. B. Silbernitrat, Phosphorsäure und Zinkoxid hergestellt werden. Im Gegensatz zu den meisten anderen Verfahren wird hier mit hohen Sauerstoffanteilen im Eduktgasstrom bei Temperaturen von ca. 600°C gearbeitet. Der Einsatz von Methanol hat einen negativen Einfluß auf die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens, da es bei der Reaktion zu Kohlendioxid oxidiert wird und sich damit negativ auf die Atomeffizienz auswirkt. Insgesamt gesehen sind die hier beschriebenen Verfahren zur Gasphasenoxidation von Benzol zu Phenol aufgrund der zu niedrigen Umsätze und Selektivitäten zu unwirtschaftlich und aufgrund der vielen Nebenprodukte auch zu umweltproblematisch, um industriell angewendet werden zu können. Die Benzoloxidation geht teilweise über die Stufe des Phenols hinaus, was aber zu einigen interessanten Verfahren zur Gewinnung von Maleinsäureanhydrid^[78] bei der Suche nach Katalysatoren zur Phenoldarstellung führte. Der Grund für die relativ geringen Selektivitäten wird in der bevorzugten Adsorption des gebildeten Phenols an den Katalysatoren gesehen. Es ist deshalb auch vorgeschlagen worden, dieses Problem reaktionstechnisch zu lösen und den mit Phenol beladenen Katalysator kontinuierlich aus der Reaktionszone zu entnehmen (in einem sog. Wanderbettreaktor) und zu extrahieren. Ein geeigneter Katalysator ist z.B. Vanadiumpentoxid^[79].

Die Übersicht der derzeitigen Schwerpunkte bezüglich der direkten Oxidation von Benzol zu Phenol zeigt unterschiedlichste Lösungsansätze. Obwohl teilweise recht

vielversprechende Katalysatorsysteme entwickelt wurden, scheint im Moment kein Verfahren den Hock-Prozeß ablösen zu können. Da die Umsetzung mit Distickstoffmonoxid an die Adipinsäureproduktion gebunden ist, kann sie nicht uneingeschränkt angewendet und beliebig ausgebaut werden. Die Oxidation mit Wasserstoffperoxid ist nur bei hohen Umsätzen und Selektivitäten wirtschaftlich und heterogene Flüssigphasenreaktionen werden meistens vom Ausbluten der aktiven Katalysatorkomponenten begleitet. Daher besteht gerade auf dem Gebiet der heterogenen Gasphasenoxidation ein enormer Forschungsbedarf.

1.2 Luftsauerstoff als Oxidationsmittel

Die Oxidation von Kohlenwasserstoffen ist eine der bedeutendsten Reaktionstypen in der chemischen Industrie. Über 20% aller organischen Chemikalien werden durch katalytische Oxidation oder Ammoxidation hergestellt^[80]. Betrachtet man nur die katalytischen Prozesse, so liegt der Anteil sogar bei über 60%^[81]. Neben der selektiven Oxidation gewinnt auch die katalytische Totaloxidation immer mehr an Bedeutung, um umweltbelastende, unerwünschte Nebenprodukte abzubauen. Atmosphärischer Sauerstoff ist bei weitem das billigste Oxidationsmittel, da alle anderen wie z. B. Salpetersäure, Schwefelsäure, Mangan(IV)-oxid, Chrom(VI)-oxid, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide erst aus molekularem Sauerstoff hergestellt werden müssen^[82]. Da bei der selektiven Oxidation mit molekularem Sauerstoff im Idealfall keine Nebenprodukte entstehen, versucht man seit Jahren, die klassischen Oxidationsmittel (s. o.) durch diesen zu ersetzen^[83], um die Wirtschaftlichkeit und die Umweltverträglichkeit der technischen Prozesse zu erhöhen. Neben seiner Rolle als Reaktand ist Sauerstoff auch Hauptbestandteil der meisten industriell verwendeten Oxidationskatalysatoren, den Oxiden.

Unter normalen Bedingungen ist Kohlendioxid, bei Anwesenheit von Sauerstoff, die einzige thermodynamisch stabile Kohlenstoffverbindung, d. h. alle organischen Materialien sind metastabile Zwischenprodukte. Die Stabilität erwünschter Umsetzungsprodukte bei selektiven Oxidationen hängt also nur von der Kinetik der

beteiligten Reaktionen ab. So würde es zwischen 10^3 und 10^{10} Jahren dauern, bis eine unkatalysierte Kohlenwasserstoffoxidation vollständig abgelaufen wäre, während die gleiche Reaktion mit einem geeigneten Katalysator in einem Zeitraum von Sekunden oder Milisekunden abläuft ^[82].

Oxidationen mit molekularem Sauerstoff können formal in homolytische und heterolytische Oxidationsreaktionen in der Gas- und Flüssigphase unterteilt werden. Im weiteren werden ausschließlich die Gasphasenreaktionen, die für diese Arbeit von größerer Bedeutung sind, behandelt.

Homolytische Oxidationsreaktionen in der Gasphase sind radikalische Kettenreaktionen, die ohne einen heterogenen Katalysator unter homolytischer Bindungsspaltung ablaufen, wie z. B. Verbrennungen oder Explosionen. Da homolytische Oxidationsreaktionen oft spontan ohne Katalysator ablaufen, nennt man sie auch Autoxidationen. Substanzen, die bereitwillig Radikale bilden, wie z.B. Phenole oder Stickoxide, können als Katalysatoren die Radikalkettenreaktion beeinflussen. Kettenabbruchreaktionen durch Rekombination kleiner und damit hochenergetischer Radikale, wie Wasserstoff- oder Hydroxyl-Radikale, können nur durch einen Dreierstoß mit einem Reaktionspartner, der die freiwerdende Energie der Rekombination absorbiert, beobachtet werden. Sie laufen somit bevorzugt an der Reaktoroberfläche ab, da Dreierstöße in der Gasphase relativ unwahrscheinlich sind. Homolytische Oxidationsreaktionen in der Gasphase werden also stark von der Reaktoroberfläche (Material und Geometrie) beeinflusst. Da Radikale schnell isomerisieren und die Zwischenstufen reaktiver sind als die Ausgangskohlenwasserstoffe, laufen die Reaktionen meistens mit geringer Selektivität bezüglich des gewünschten Produktes ab^[84]. Aufgrund der extremen Reaktionsbedingungen werden nur wenige, einfache Substanzen durch homolytische Gasphasenreaktionen hergestellt, wie z. B. Synthesegas^[85] oder Acetylen durch unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen^[86].

In heterolytischen Oxidationsreaktionen wird das Substrat heterogen durch aktivierten Sauerstoff oder durch Metallionen (z. B. Pd^{2+}) durch einen Zwei-Elektronen-Transfer oxidiert. Damit die Reaktion katalytisch ablaufen kann, muß im zweiten Schritt das

reduzierte Oxidationsmittel reoxidiert werden. Die hier stark vereinfacht dargestellte Reaktion läuft tatsächlich über komplizierte, mehrstufige Mechanismen ab. Entscheidend für die Selektivität bezüglich des Zielproduktes ist die Art des aktiven Sauerstoffs, die auf der Oberfläche des heterogenen Katalysators entsteht. Im Grundzustand liegt Sauerstoff anders als die meisten anderen Gase als paramagnetisches Triplett vor und ist relativ reaktionsträge^[7], da Reaktionen mit organischen Molekülen, die sich im Singulettzustand befinden, eine hohe Aktivierungsenergie erfordern (spin-verbotene Reaktion). Diese Symmetriebarriere kann durch Aktivierung des organischen Moleküls oder des Sauerstoffs überwunden werden. Durch Wechselwirkung mit der Katalysatoroberfläche (meistens Oxide) wird der Sauerstoff durch folgende Schritte aktiviert (je nach entstehender aktiver Spezies durch alle oder durch einige dieser Schritte): Koordination, Elektronentransfer, Dissoziation und Inkorporation in das oxidische Kristallgitter^[87]. Man unterscheidet vier verschiedene Formen aktiven Sauerstoffs: neutralen Singulett-Sauerstoff O_2 und die ionischen O_2^- , O^- -Spezies bzw. den Gittersauerstoff O^{2-} ^[88]. Die drei ersten Spezies reagieren als Elektrophil und greifen im organischen Molekül den Bereich mit der höchsten Elektronendichte an. Das führt unter heterogen katalysierten Bedingungen zum Abbau des Kohlenstoffgerüsts und schließlich zur Bildung von Kohlendioxid. Ganz anders verläuft die Reaktion mit dem Gittersauerstoff. Diese geladene Spezies reagiert ausschließlich als Nucleophil und kann durch eine nucleophile Addition in einen aktivierten Kohlenwasserstoff eingeführt werden^[80]. Der entscheidende Schritt dieses Reaktionsnetzwerkes ist die Aktivierung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung. Alle folgenden Reaktionen, die dann zu den Intermediaten oder Produkten führen, laufen normalerweise sehr viel schneller ab^[89]. Die Kationen des Katalysators fungieren als Oxidationsmittel in einigen der Reaktionsschritte, die zur Aktivierung des Kohlenwasserstoffes führen. In den nachfolgenden Schritten werden die Substrate durch den Gittersauerstoff nucleophil angegriffen und die oxygenierten Produkte desorbiert. Die reduzierte Katalysatoroberfläche wird anschließend durch Gasphasensauerstoff reoxidiert. Dabei muß die Inkorporation des Gasphasensauerstoffes nicht notwendigerweise an der Stelle ablaufen, wo die „Sauerstofflücke“ im Katalysator entstanden ist, auch ein Transport von Sauerstoffionen durch das Kristallgitter ist möglich. Die beiden Teilreaktionsnetzwerke (Oxidation des Kohlenwasserstoffes und Reoxidation des Katalysators) laufen getrennt voneinander ab und der Mechanismus

wird als Redox-Mechanismus bezeichnet. Ein solcher Mechanismus wurde von P. Mars und D. W. van Krevelen postuliert, um die Kinetik der Aromatenoxidation an Vanadiumpentoxid-Katalysatoren zu erklären^[90].

Heterogen katalysierte Oxidationen können zusammenfassend in zwei Kategorien eingeteilt werden: elektrophile Oxidationen, in denen Gasphasensauerstoff auf der Katalysatoroberfläche aktiviert wird und nucleophile Oxidationen, in denen die Aktivierung des Kohlenwasserstoffes der erste Schritt ist und der Sauerstoff aus dem Gitter übertragen wird. Hauptkomponenten der Katalysatoren für die selektiven Oxidationen sind in vielen Fällen Oxide der Nebengruppen V, VI und VII, die die gemeinsame Eigenschaft besitzen, bei der Übertragung von Sauerstoffionen stabile Scherstrukturen zu bilden, die energetisch günstiger sind als die Ausbildung von Punktdefekten im Kristallgitter^[80] (Abb. 1.4). Daneben werden auch häufig Edelmetallkatalysatoren in der selektiven Oxidation und der katalytischen Verbrennung eingesetzt. Ein Überblick über die gebräuchlichsten Katalysatorsysteme für die Oxidation mit Luftsauerstoff wird in Tab. 1.1 gegeben.

Tab. 1.1: Auswahl von heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen mit Sauerstoff.

Katalysatorsystem	Reaktion
V_2O_5 (+ P_2O_5 + TiO_2)/Träger	Butan, Buten \rightarrow Maleinsäureanhydrid
V_2O_5 (+ MoO_3 + Additive)/Träger	Benzol \rightarrow Maleinsäureanhydrid
MoO_3 - Bi_2O_3 (+ verschiedene Additive)	Propen \rightarrow Acrolein Propen \rightarrow Acrylnitril (Ammoxidation)
MoO_3 - Fe_2O_3	Methanol \rightarrow Formaldehyd
Ag (+ Cs)/ Träger	Ethen \rightarrow Ethylenoxid
Ag	Methanol \rightarrow Formaldehyd Ethanol \rightarrow Acetaldehyd
Pt (+ Rh)/ TiO_2 /Träger	Abgasverbrennung, -reinigung
Pd (+ Bi, Au)/Träger	Ethen \rightarrow Vinylacetat (Oxyacetylierung) Propen \rightarrow Allylacetat (Oxyacetylierung)

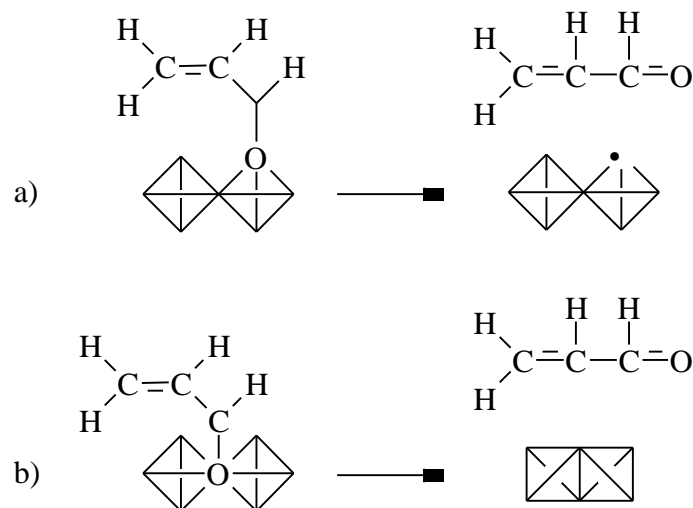


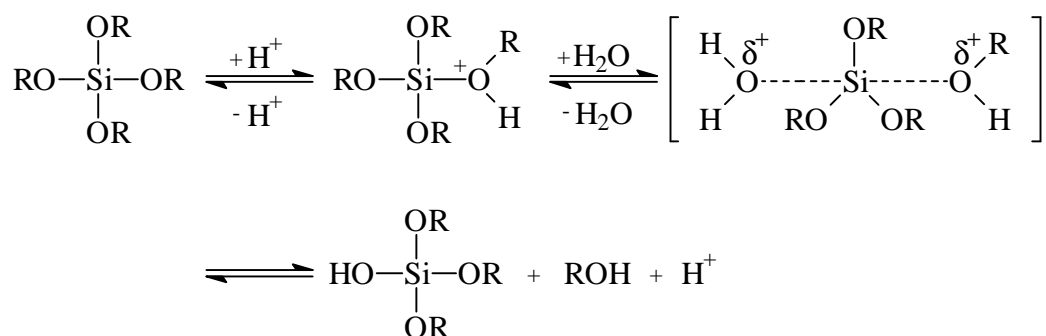
Abb. 1.4: Mechanismus der Sauerstoffübertragung^[83]: Bildung von a) Punktdefekten, b) Scherstrukturen.

1.3 Sol-Gel-Katalysatoren

Katalytische Materialien existieren in den unterschiedlichsten Formen und ihre Herstellung besteht oft aus mehreren, komplexen Reaktionsschritten, deren Mechanismen meist nur unzureichend aufgeklärt sind. Durch kleine Änderungen im Herstellungsprozeß können sich so die Eigenschaften des Katalysators drastisch ändern. Das Ziel der Katalysatorherstellung ist demnach die Produktion reproduzierbarer, stabiler und aktiver Katalysatoren mit hohen Oberflächen (um eine große Anzahl aktiver Zentren zur Verfügung zu stellen), hoher Porosität und Langzeitstabilität. Neben klassischen Herstellungsmethoden wie z. B. Fällung, Imprägnierung, Gasphasenabscheidung, Ionenaustausch oder dem Mischen und Verreiben von Feststoffen^[91], entwickelt sich der Sol-Gel-Prozeß zu einer der wichtigsten Methoden zur Herstellung von anorganischen, amorphen Feststoffen. Durch die milden und kontrollierten Reaktionsbedingungen lassen sich dabei die Eigenschaften der Materialien gezielt einstellen^[92,93]. Als Sol-Gel-Verfahren bezeichnet man allgemein die Hydrolyse und Kondensation hydrolysierbarer Metallalkoxide oder Metallsalze zum Sol, welches sich im weiteren Verlauf der Polykondensation zu einem amorphen, dreidimensionalen Netzwerk, dem Gel verfestigt. Die durch Trocknung bzw. Kalzinierung erhaltenen

oxidischen Materialien werden je nach Kalzinierungsmethode und den daraus resultierenden Eigenschaften als Aerogele (meistens mesoporöse Materialien mit geringen Dichten und hohen Oberflächen bis zu $1000 \text{ m}^2/\text{g}$), Xerogele (mit hohen Oberflächen und Porenradien unter 10 nm) oder dichte Gläser (durch Sinterung der Gele bei hohen Temperaturen) bezeichnet^[94]. Von entscheidender Bedeutung für die Porosität und Porenstruktur ist der Hydrolyse- und Kondensationsmechanismus der Alkoxide, der sauer, basisch oder fluoridisch katalysiert werden kann^[95]. Säurekatalyse führt bevorzugt zu einem linearen Kettenwachstum^[96], während die Basenkatalyse zur Ausbildung hochverzweigter, dichter Polymere führt^[97]. Obwohl der fluoridisch katalysierte Sol-Gel-Prozeß mechanistisch dem basenkatalysierten ähnelt, weisen rheologische Untersuchungen analog zum säurekatalysierten Prozeß auf lineares Kettenwachstum hin^[98]. Der säurekatalysierte Prozeß, der unter optimalen Bedingungen zu rein mikroporösen, amorphen Materialien führt^[99], ist in Abb. 1.5 schematisch dargestellt.

Hydrolyse:



Kondensation:

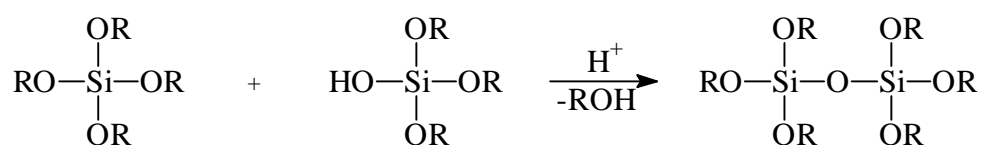


Abb. 1.5: Mechanismus des sauer katalysierten Sol -Gel-Prozesses.

Die Herstellung von katalytisch aktiven Mischoxiden nach dem Sol -Gel-Prozeß gelingt durch Copolykondensation von Alkoxiden und/oder hydrolysierbaren Metallvorstufen^[100,101]. Durch die Auswahl geeigneter Reagenzien, Reaktions- und Trocknungsbedingungen ist es möglich, die Porenstruktur, die Porosität, die Zusammensetzung und die Oberflächenpolarität^[102] der Materialien zu kontrollieren

und so z. B. formselektive Katalysatoren herzustellen^[103]. Unter optimalen Bedingungen wird das aktive Metall domänenfrei in das Oxidgitter eingebaut. Diese Materialien werden als Amorphe Mikroporöse Mischoxide (AMM) bezeichnet und mit einer speziellen Nomenklatur versehen^[104]. Dabei wird folgende Schreibweise verwendet: AMM-M_xN_yX. M und N stehen für katalytisch aktive Metallzentren, die zu x bzw. y mol% in der Oxidmatrix enthalten sind. X steht für das Matrixoxidelement (z.B. Si). Der molare Anteil des Matrixoxids ergibt sich, indem die molaren Anteile x und y zu 100 ergänzt werden.

Aufgrund der Tatsache, daß durch die Variation der Versuchsparameter und der Reaktionspartner die oben genannten Eigenschaften einstellbar sind, sollten Sol -Gel-Materialien für einen Großteil heterogen katalysierter Reaktionen als Katalysatoren geeignet sein. Tatsächlich existieren für Aerogele und Xerogele eine Vielzahl von Untersuchungen, in denen Sol -Gel-Katalysatoren sowohl in der Flüssig -, als auch in der Gasphase eingesetzt werden. Aerogele dienen z. B. als Katalysatoren in partiellen Oxidationen, Polymerisationen, Hydrierungen, Aminierungen, Epoxidierungen, Dehydrierungen, katalytischen Verbrennungen, selektiven katalytischen Reduktionen oder oxidativen Kupplungen. Einen Überblick über die vielfältigen Einsatzbereiche geben die Artikel von Schneider^[105] und Pajonk^[106,107].

Vergleicht man traditionelle Edelmetallkatalysatoren mit analogenen Xerogelen in Isomerisierungs-, Cyclisierungs- und Hydrogenolysereaktionen, so kann in einigen Fällen ein Anstieg der Aktivität oder der Selektivität bezüglich der Zielprodukte beobachtet werden, der auf die offene Porenstruktur und die homogene Verteilung der Metalle in den Katalysatoren zurückgeführt wird^[108].

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Beispielen haben die Amorphen Mikroporösen Mischoxide eine rein mikroporöse Porenstruktur mit enger Porenverteilung in der Größenordnung von kleineren organischen Molekülen. Durch den Vergleich von Titansilicaliten mit AMM -Ti_nSi-Materialien in Epoxidierungsreaktionen mit organischen Hydroperoxiden und in Hydrocrackreaktionen konnte gezeigt werden, daß auch amorphe Materialien Reaktionen formselektiv katalysieren können^[103]. Die vielfältige Anwendbarkeit dieser Katalysatorklasse konnte in den

verschiedensten Reaktionen gezeigt werden^[109]. Hydrophobe AMM-Ti₁^{Me}Si₄₅Si, die durch den Einbau von nicht hydrolysierbaren Methylgruppen hergestellt werden, können als stabile Katalysatoren in Epoxidierungsreaktionen mit wäßriger Wasserstoffperoxidlösung eingesetzt werden. Für säurekatalysierte Veretherungen und Veresterungen haben sich zinnhaltige Katalysatoren bewährt, die lewissaure Eigenschaften besitzen. Daneben werden auch in selektiven Oxidationen oder oxidativen Dimerisierungen gute Ergebnisse erzielt. Bei der Oxidation von Toluol mit Luftsauerstoff werden bei Umsätzen von 5% mit einem AMM-Mn₃Si Benzaldehydselektivitäten von 83% erzielt. An indiumhaltigen Katalysatoren wird Propen unter oxidativen Bedingungen selektiv zu 1,5-Hexadien dimerisiert, während AMM-Cu₆Si unter den gleichen Bedingungen Acrolein bildet. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist der Einsatz von dünnen Schichten zur Herstellung von Membrankatalysatoren, z. B. für selektive Hydrierungen.

1.4 Kombinatorische Chemie

Die konventionelle Entwicklung und Optimierung von Katalysatoren ist ein arbeitsintensiver und unökonomischer Prozeß, da hierbei in Einzelschritten gearbeitet wird und das Optimierungspotential aus bereits durchgeführten Versuchen gering ist. Zwar ist in den letzten Jahren das Wissen über die Elementarschritte von heterogen katalysierten Reaktionen vor allem durch Beiträge der Chemie und Physik der Oberflächen stark angewachsen, von der Entwicklung maßgeschneiderter Katalysatoren ist die Forschung aber noch weit entfernt. So wurden die meisten neuen Katalysatoren entweder durch umfangreiche, systematische Untersuchungen oder durch Zufall entdeckt. Der Bedarf an selektiven Katalysatoren steigt aber aufgrund von ökonomischen und ökologischen Zwängen immer stärker an. Nur mit Hilfe der kombinatorischen Chemie lassen sich die Entwicklungszeiten und -kosten durch die Herstellung großer Materialbibliotheken und die simultane Erfassung von gewünschten Stoffeigenschaften aller Bibliothekskomponenten reduzieren.

1.4.1 Anwendungsgebiete

Die kombinatorische Chemie hat ihren Ursprung in der Biotechnologie, in der sie vor etwa 15 Jahren erstmals bei der Synthese von Oligonucleotid-Bibliotheken eingesetzt wurde^[110]. Seitdem wird sie in der biochemischen bzw. pharmazeutischen Chemie zur Synthese neuer Verbindungen bzw. großer Substanzbibliotheken und der schnellen Identifizierung von Substanzaktivitäten und neuer Leitstrukturen erfolgreich angewendet^[111,112,113,114,115,116,117,118]. Daneben hat es in den letzten Jahren auch deutliche Fortschritte in der Entwicklung kombinatorischer Ansätze zur Entdeckung und Optimierung homogener und heterogener Katalysatoren und neuer Materialien gegeben^[110,119,120,121,122,123], wobei deren Einsatz im Bereich der heterogenen Katalyse auch kontrovers diskutiert wird^[124]. Die Schwerpunkte der Forschungen auf dem Gebiet der organischen bzw. organometallischen Katalysatoren liegen auf der Synthese neuer metallbindender Peptidliganden und Enzymmimetika, der asymmetrischen Synthese, der Parallelsynthese substituierter Aminomethylphosphane und der Synthese neuer Katalysatoren für die Olefinpolymerisation^[125]. Der Bereich der anorganischen Katalysatoren und Materialien, der für diese Arbeit von besonderer Bedeutung ist, wird in den nächsten Abschnitten detailliert behandelt.

1.4.2 Herstellung und Charakterisierung von Materialbibliotheken

Die Entwicklung neuer Materialien mit Hilfe der kombinatorischen Festkörperchemie setzt sich aus drei verschiedenen, gleichrangigen Schritten zusammen: der reproduzierbaren chemischen Synthese, der Charakterisierung und schließlich dem Hochdurchsatz-Test auf bestimmte Stoffeigenschaften und der umfassenden Analyse der erhaltenen Daten.

Zur reproduzierbaren Herstellung von Materialbibliotheken werden verschiedene Methoden angewendet. Dabei haben sich zweidimensionale, räumlich adressierbare Probenanordnungen für Bibliotheken durchgesetzt. Techniken zum Aufdampfen dünner Materialfilme sind z. B. die Radiofrequenz-Kathodenzerstäubung (RF-Sputtern), gepulste Laserablation, Elektronenstrahl- und thermische Verdampfung^[125]. So wurde

erstmalig von Schultz et al. eine Materialbibliothek mit 128 Komponenten mittels Radiofrequenz-Kathodenzerstäubung hergestellt und die supraleitenden Eigenschaften der Materialien untersucht^[126,127]. Dabei wurde die Supraleitfähigkeit durch Bestimmung des Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur mit Hilfe eines Arrays kleiner Vierpunktsonden, die 64 Proben gleichzeitig analysieren können, überprüft. Auf ähnliche Weise konnte auch eine neue Klasse magnetoresistiver Materialien, die z. B. in Leseköpfen von Computer-Festplatten verwendet werden, entdeckt werden^[128]. Da Dünnschichtbeschichtungsmethoden sehr vielseitig sind, wurden die Forschungen auf diesem Gebiet in den letzten Jahren verstärkt^[129,130,131,128]. Diese Vakuumbedampfungen bieten in Verbindung mit Maskentechniken (Photolithographie^[132], bewegliche Blenden oder Lochmasken^[126]) die Möglichkeit, sequentiell oder simultan verschiedene Materialien an bestimmte Stellen des Substrates aufzubringen. Durch die Änderungen von z. B. Bedampfungszeiten, der Abfolge und der Geschwindigkeit, mit der die Blenden bewegt werden, läßt sich die chemische Zusammensetzung jedes einzelnen Bibliothekspunktes genau einstellen. Dadurch ist es möglich, bis zu 10000 verschiedene Materialien auf einer Fläche von ca. 6,5 Quadratzentimetern herzustellen^[133]. Diese Synthesemethoden sind auch bei der Entwicklung neuer dielektrischer und ferroelektrischer Materialien, wie sie in der Informationstechnologie benötigt werden, anwendbar^[134,135,136].

Für viele Materialien ist es vorteilhaft oder notwendig, die Synthese in Lösung durchzuführen. Dabei kann die Dosierung der Lösungen auf die entsprechenden Bibliothekspunkte mittels konventioneller Pipettierroboter oder mit Hilfe von Mehrkopf-Strahl-Systemen erfolgen, der sogenannten Ink-Jet-Technik, wie sie auch in Tintenstrahldruckern zum Einsatz kommt^[137,138]. Dabei werden die Lösungen der Reihe nach mit einer maximalen Abgabegeschwindigkeit von 2000 Tropfen pro Sekunde aufgetropft. Bei minimalen Tröpfchengrößen von 500 Picolitern lassen sich 100 Komponenten pro Quadratzoll Trägermaterial synthetisieren. Die bisher beschriebenen Methoden werden z. B. bei der Synthese neuer lumineszierender Materialien, die unter anderem für Flachbildschirme benötigt werden, eingesetzt^[130,132,137].

Eine andere Möglichkeit, Materialbibliotheken herzustellen, ist die robotergesteuerte Durchführung des Sol-Gel-Prozesses. So wurde z.B. bei der Suche nach lumineszierenden Materialien eine Bibliothek durch robotergesteuertes Aufbringen von

Sol-Gel-Vorstufen und anschließendes Tempern bei 900°C hergestellt ^[131]. Sol-Gel-Materialien in Mengen unter 1 mg können mit Hilfe eines konventionellen Pipettierroboters mit einer theoretischen Abgabegenauigkeit von 0,2 µL reproduzierbar hergestellt werden. Da die einzelnen Komponenten der Sole erst während der Synthese auf dem Träger zusammengegeben werden, wird ein spezieller Versuchsaufbau benötigt. Dazu liegt auf dem Trägermaterial eine Teflonmaske mit Bohrungen, so daß jedes Sol in einem Minireaktor von ca. 28 µL Volumen hergestellt wird. Durch die Schrumpfung des entstehenden Gels bei der anschließenden Trocknung fällt dieses in den Träger in Bohrungen von 2 mm Durchmesser und Tiefe. Auf diese Weise können Bibliotheken mit bis zu 700 Materialien auf einer Platte mit einem Durchmesser von 10 cm hergestellt werden ^[139].

Mit Hilfe der kombinatorischen Synthese lassen sich auch Zeolithe durch Hydrothermalsynthese herstellen. So entwickelten Akporiaye et al. einen Reaktor, in dem 100 Hydrothermalsynthesen in Einzelvolumina von 0,5 mL parallel durchgeführt werden können ^[140]. Die Phasenidentifikation in den entstandenen Produkten erfolgt manuell durch Probenentnahme und Einzelmessungen mit herkömmlichen Röntgenbeugungsmethoden. Inzwischen werden Zeolithe in Mengen unter 200 µg hergestellt und vollautomatisch mit einem GADDS -Mikrodiffraktometer charakterisiert ^[141].

1.4.3 Bestimmung katalytischer Eigenschaften von Materialbibliotheken

Um katalytische Eigenschaften von Bibliotheksmaterialien bestimmen zu können, müssen diese unter Reaktionsbedingungen mit Hilfe geeigneter Methoden nacheinander oder parallel untersucht werden. Dabei reicht es in der primären Testphase normalerweise aus, nur die relativen Aktivitäten zu bestimmen und die Produktselektivitäten außer Acht zu lassen. Dies gelingt z. B. mit der Infrarot-Thermographie (IR-Thermographie). Moderne IR-Kameras liefern hochaufgelöste, zweidimensionale Darstellungen der Temperatur- und Emissivitätsverteilungen. Die prinzipielle Anwendbarkeit dieser Methode wird am Beispiel der Knallgasreaktion gezeigt ^[142]. Dazu werden 16 Tränkkatalysatoren auf konventionelle Weise hergestellt und nach Reduktion manuell in einen Aluminiumreaktor überführt, der dann unter

Reaktionsbedingungen langsam auf 300°C aufgeheizt wird, während gleichzeitig die katalytische Aktivität mit einer IR-Kamera verfolgt wird. Dabei kann die Temperatur auf $\pm 5^\circ\text{C}$ genau bestimmt werden. Diese Methode kann auch zur Untersuchung von Flüssigphasenreaktionen eingesetzt werden. Taylor und Morken untersuchten Acetylierungsreaktionen, die durch polymergebundene Komplexe katalysiert werden^[143]. Die untersuchte Bibliothek enthält 3150 verschiedene Materialien, von denen 23 als Acetylierungskatalysatoren identifiziert werden konnten. Durch die Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel wird erreicht, daß die Polymerkugeln auf der Flüssigkeitsoberfläche schwimmen, so daß die Temperaturdifferenz direkt auf der Katalysatoroberfläche gemessen werden kann. Temperaturdifferenzen von 1°C können so unterschieden werden. Eine weitere Anwendung in Flüssigphasenreaktionen ist die zeitaufgelöste IR-Thermographie, deren Möglichkeiten anhand von enantioselektiven katalytischen Reaktionen aufgezeigt werden^[144]. Um sehr geringe Temperaturdifferenzen auf Bibliotheken mit Katalysatormengen von weniger als 200 μg messen zu können, müssen sämtliche Artefakte, die durch thermische Abstrahlung der Oberflächen verursacht werden, durch Emissivitätskorrektur entfernt werden^[145]. Mit dieser Methode können Temperaturunterschiede von $0,1^\circ\text{C}$ detektiert werden. Mit Hilfe der IR-Thermographie werden also Aussagen über die Aktivitäten von Katalysatoren gemacht, eine Unterscheidung der Produktselektivitäten ist aber nicht möglich.

Eine sehr spezielle Methode der Selektivitätsbestimmung ist der Nachweis der Reaktionsprodukte mit Hilfe von Laserionisationstechniken. Senkan benutzt die resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (REMPI) um Selektivitäten bei der Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol auf einer Katalysatorbibliothek zu bestimmen^[146]. Dabei werden die resultierenden Photoelektronen oder Photoionen durch Mikroelektroden detektiert. Da der Nachweis verschiedener Reaktionsprodukte den Einsatz von unterschiedlichen Laserwellenlängen erfordert, kann diese Methode nur in sehr speziellen Fällen eingesetzt werden.

Mallouk et al. erhalten Informationen über die Selektivität, mit der die elektrochemische Oxidation von Methanol abläuft, durch Nachweis der dabei entstehenden Protonen mit einem fluoreszierenden pH-Indikator^[138]. Mit dieser Technik gelingt die Identifizierung neuer Elektrokatalysatoren für Brennstoffzellen.

Allgemeiner anwendbar ist die Bestimmung der Produktselektivitäten mit Hilfe der Massenspektrometrie, da mit dieser Technik alle entstehenden Reaktionsprodukte simultan identifiziert und quantifiziert werden können. Ein speziell zur Hochgeschwindigkeitsrasterung für kombinatorische Anwendungen entwickeltes Massenspektrometer wurde von Weinberg et al. aufgebaut und auf über Verdampfungsstechniken *in situ* erzeugten Katalysatorbibliotheken angewendet^[147,148]. Die dazu benötigte Versuchsanordnung ist kompliziert. Sie besteht aus einem aufwendigen Vakuumkammersystem zur Synthese der Materialien mit Hilfe der Radiofrequenz-Kathodenzerstäubung in Kombination mit entsprechenden Maskensystemen. Zur Produktidentifizierung wird ein modifiziertes Quadrupol-Massenspektrometer verwendet, das zur Erhöhung der Empfindlichkeit von 1 ppm auf 0,01 ppm um eine Quadrupolblende als Filter erweitert wurde. Die Eduktgase werden durch ein Kapillarsystem über die einzelnen Katalysatorpunkte geströmt und die Produktströme gleichzeitig über eine Vakuumleitung dem Massenspektrometer zugeführt. Dabei wird jeweils ein Bibliothekselement angeströmt und von der Unterseite mit Hilfe eines CO₂-Heizlasers beheizt. Bei der Oxidation von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff bzw. Stickstoffdioxid an Metalllegierungen aus Rhodium, Palladium und Platin bzw. Kupfer können den einzelnen Katalysatoren unterschiedliche Selektivitäten bezüglich der Kohlendioxidbildung zugeordnet werden.

Im Unterschied dazu verwenden Senkan et al. ein Mehrkammerreaktorsystem, das aus Siliciumdioxidplatten besteht, die Kanäle mit einer Kantenlänge von 0,1 cm aufweisen^[149]. Diese Kanäle weisen zylindrische Vertiefungen auf, in die zylindrische Katalysatorkörper eingesetzt werden. Durch Abdecken dieser Platte mit einer weiteren entstehen isolierte Kanäle, die dann gleichzeitig vom Eduktgas durchströmt werden. Die Probenentnahme erfolgt durch Ansteuern dieser Kanäle mit der Einlaßkapillaren eines Quadrupol-Massenspektrometers. Mit diesem Aufbau konnten die Ergebnisse der Dehydrierung von Cyclohexan, die mit Hilfe der REMPI-Technik gefunden wurden (s. o.), bestätigt werden. Ähnliche Versuchsanordnungen verwenden auch die Arbeitsgruppen um Baerns und Hönicke. In beiden Fällen werden alle Katalysatoren gleichzeitig mit Eduktgas überströmt und die Produkte durch positionierbare Massenspektrometer-Kapillaren am Ende der Vielstellenreaktoren entnommen.

Während Baerns^[150] mit Monolithreaktoren arbeitet, in denen die aktiven Komponenten durch Imprägnierung in den einzelnen Kanälen abgeschieden werden, verwendet Hönicke^[151] ein Reaktormodul, in dem die Katalysatoren auf einzelnen, austauschbaren Wafern immobilisiert sind.

Zur Bestimmung von katalytischen Eigenschaften wurden auch konventionelle Strömungsrohrreaktoren miniaturisiert und parallelisiert, so daß bis zu 15^[152] bzw. 16^[153] Katalysatoren gleichzeitig überprüft werden können. Die benötigten Katalysatormengen sind aufgrund der Abmessungen der Einzelreaktoren (Innendurchmesser 3,5 mm bzw. 6 mm) im Verhältnis zu den oben beschriebenen Methoden hoch.

1.5 Problemstellung und einleitende Versuchsplanung

Nach dem derzeitigen Stand der Forschung gibt es zum bestehenden Hock-Prozeß keine Alternative, die im industriellen Maßstab genutzt werden könnte, um den steigenden Bedarf der chemischen Industrie an Phenol zu decken. Zwar gibt es eine Reihe vielversprechender Untersuchungen auf dem Gebiet der Direktoxidation von Benzol zu Phenol, doch sind die erreichten Selektivitäten meist zu gering, um einen wirtschaftlichen Prozeß entwickeln zu können. Einzige Ausnahme ist die Oxidation mit N_2O , dessen Verfügbarkeit allerdings an die Adipinsäureproduktion gebunden ist.

Ziel dieser Arbeit war es, neue Katalysatoren und Reaktionsbedingungen für die selektive, heterogen katalysierte Oxidation von Benzol zu Phenol zu finden. Aus wirtschaftlichen Gründen sollten die Untersuchungen mit Luftsauerstoff durchgeführt werden, da es das billigste und ein leicht verfügbares Oxidationsmittel darstellt. Alle bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet in der Flüssigphase zeigen geringe Katalysatoraktivitäten, die oft vom Ausbluten der aktiven Spezies aus der Katalysatormatrix begleitet werden. Daher sollte ein entsprechender Gasphasenprozeß entwickelt werden. Um in der Wahl der Versuchsbedingungen variabel zu sein, mußte im ersten Schritt eine Versuchsanlage aufgebaut werden, die es ermöglichte, Versuche in großen Temperatur- und Druckintervallen durchzuführen. Um Katalysatoren sinnvoll

einsetzen zu können, mußte der Bereich der Autoxidation entsprechend umfangreich untersucht werden.

Da sich AMM-Materialien als gute Oxidationskatalysatoren bewährt haben, sollte deren Potential in der Direktoxidation von Benzol überprüft werden. Aktive Katalysatoren sollten dann umfangreich charakterisiert werden, um Rückschlüsse auf die Natur des aktiven Zentrums zu erhalten.

Parallel zu den konventionellen Katalysatorvorversuchen sollte eine Hochdurchsatz-Methode entwickelt werden, um möglichst viele Katalysatoren schnell und zuverlässig auf Produktselektivitäten testen zu können. Die allgemeine Anwendbarkeit einer solchen Methode sollte aus Gründen der Einfachheit und der toxikologischen Unbedenklichkeit erst am Beispiel der Direktoxidation von Propen mit Luft gezeigt werden.

2 Ergebnisse und Diskussion

Der Ergebnisteil der vorliegenden Arbeit ist in sechs Abschnitte unterteilt, die die thematische Vielfalt der durchgeführten Untersuchungen widerspiegeln. In den Abschnitten 2.1 und 2.2 sind die Überlegungen zur Auswahl der verwendeten Katalysatorsysteme sowie die konventionelle und die kombinatorische Katalysatorherstellung beschrieben. Die physikalischen und morphologischen Eigenschaften der synthetisierten Materialien werden anhand von ausgewählten Katalysatoren im Abschnitt 2.3 dargelegt. Danach folgen die Untersuchungen zur Gasphasenoxidation von Benzol mit und ohne Katalysator mit konventionellen Methoden in den Abschnitten 2.4 und 2.5. Zuletzt werden im Abschnitt 2.6 die Arbeiten auf dem Gebiet der kombinatorischen Katalysatorforschung eingehend diskutiert.

Die Reihenfolge der Kapitel spiegelt grob auch den zeitlichen Verlauf der Arbeiten wider.

2.1 Konventionelle Katalysatordarstellung

Wie im Abschnitt 1.3 beschrieben, bietet der Sol-Gel-Prozeß die Möglichkeit, durch Variation der Versuchsparameter die Porenstruktur, die Porosität, die Zusammensetzung und die Oberflächenpolarität von Katalysatormaterialien zu kontrollieren. Ein Großteil der verwendeten Katalysatoren wurde deshalb nach dieser Methode synthetisiert. Daneben wurden aber auch klassische Methoden wie Imprägnierung oder Mischen und Verreiben von Feststoffen bei der Katalysatorherstellung angewendet, um z. B. literaturbekannte Katalysatoren nachzustellen und zu verbessern.

2.1.1 Auswahl der aktiven Metalle

Der Überblick über den derzeitigen Stand der Forschung (Kapitel 1) auf dem Gebiet der Oxidationen zeigt, daß vor allem Nebengruppenelemente aufgrund ihrer Redox Eigenschaften in der Lage sind, eingebaut in eine geeignete Katalysatormatrix selektive Umsetzungen von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff zu katalysieren. Da unter konventionellen Bedingungen im Gegensatz zum kombinatorischen Ansatz nur eine relativ kleine Anzahl Materialien getestet werden konnte, wurden nur Elemente als aktive Spezies in die Katalysatoren eingebaut, die in literaturbekannten Katalysatoren verwendet werden. Diese Auswahl ist Abb. 2.1 graphisch dargestellt. Dabei wurden hauptsächlich Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid und Aluminiumoxid als Träger- bzw. Matrixmaterialien verwendet.

									13 Al	14 Si	15 P	
22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn				
40 Zr		42 Mo				46 Pd	47 Ag			50 Sn		52 Te
		74 W				78 Pt	79 Au			82 Pb		

Abb. 2.1: Übersicht über die Matrix- und die eingebauten Zusatzelemente.

2.1.2 Synthese der Mischoxide

Ein Großteil der konventionell hergestellten Katalysatoren wurde durch einen sauer katalysierten Sol-Gel-Prozeß hergestellt. Dabei wurde ein Verfahren verwendet, das von S. Klein bereits erfolgreich zur Herstellung diverser Mischoxide eingesetzt und empirisch optimiert wurde und amorphe, mikroporöse Mischoxide (AMM) mit hohen Oberflächen liefert^[104]. Um die molare Zusammensetzung dieser Materialien zu beschreiben, wurde eine spezielle Nomenklatur eingeführt (s. Kapitel 1.3). Danach besteht ein AMM-V₂Cu₂Ti aus 2 mol-% Vanadiumoxid und 2 mol-% Kupferoxid in

96 mol-% einer Titandioxidmatrix. Unter den verwendeten Kalzinierungsbedingungen (250°C, Luftatmosphäre) liegen die eingebrachten Metalle normalerweise als Oxide vor. Die Darstellung der Katalysatoren nach der oben beschriebenen Methode lieferte in fast allen Fällen klare Sole, die im weiteren Verlauf der Polykondensation und der Trocknung zu ebenfalls klaren, glasartigen Formkörpern schrumpften. Nach der Kalzinierung bei 250°C wurden die Materialien, bevor sie in der Reaktion eingesetzt wurden, in der Kugelmühle gemahlen, so daß die Partikelgröße unter 20 µm lag, um Porendiffusionslimitierungen während der Reaktion auszuschließen bzw. zu minimieren.

Durch gezielte Variation und Optimierung des oben beschriebenen Sol-Gel-Prozesses sollten auch Mischoxiddkatalysatoren auf Basis von Vanadiumoxid mit hohen Oberflächen hergestellt werden. Die besten Ergebnisse wurden dabei mit Vanadium(V)-oxidtriisopropylat als Vorstufe und Isopropanol als Lösungsmittel ohne Verwendung von Säure erzielt. So konnten reine Vanadiumoxide mit Oberflächen von maximal 55 m²/g nach Kalzinierung bei 250°C erhalten werden. Durch Essigsäurekatalyse konnten auch Vanadiummischoxide mit ähnlichen Oberflächen synthetisiert werden. Da die Oberflächen der hergestellten Materialien aber stetig mit der Kalzinierungstemperatur abnahmen (s. Abschnitt 2.3.1) und damit diese Materialien für Gasphasenversuche bei Temperaturen bis zu 550°C nicht geeignet sind, wurde keine weitere Optimierung der Synthese vorgenommen.

Daneben wurden auch literaturbekannte Katalysatoren nachgestellt und variiert. Die entsprechenden Vorschriften wurden hauptsächlich aus Patenten entnommen und werden hier nicht weiter erläutert.

2.2 Kombinatorische Katalysatordarstellung

Parallel zu den zeitaufwendigen Einzelversuchen sollte eine kombinatorische Methode entwickelt werden, die es ermöglicht, die katalytischen Eigenschaften von Bibliotheksmaterialien schnell und zuverlässig zu erfassen, um die Kosten und den Zeitaufwand bei der Suche nach neuen Katalysatoren möglichst gering zu halten.

Zur Herstellung von Materialbibliotheken wurden verschiedene Prozesse eingesetzt. Zum einen sollte der Sol-Gel-Prozeß auf den kombinatorischen Maßstab übertragen werden, zum anderen sollten aber auch Bibliotheken mit klassischen Tränkkatalysatoren hergestellt werden.

2.2.1 Auswahl der aktiven Metalle und der Matrixmaterialien

Da mit der Parallelsynthese und dem Hochdurchsatz -Test in kurzer Zeit eine relativ große Anzahl von Katalysatoren getestet werden kann, sollten im ersten Schritt binäre Sol-Gel-Materialien mit verschiedenen Elementen als Aktivkomponenten hergestellt werden. In Abb. 2.2 sind alle Elemente gezeigt, die in vier verschiedenen Matrices (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 und SiO_2) mit teilweise unterschiedlichen Vorstufen eingebaut wurden.

21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo		44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag		49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te
57 La	72 Hf		74 W	75 Re		77 Ir	78 Pt	79 Au			82 Pb	83 Bi	

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

90 Th													
----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Abb. 2.2: Übersicht über die in die Katalysatoren eingebauten Elemente.

Im zweiten Schritt wurden dann ternäre bzw. quarternäre Katalysatoren mit zwei bzw. drei verschiedenen Aktivkomponenten synthetisiert, wobei hauptsächlich die Elemente eingesetzt wurden, die auch schon bei der konventionellen Katalysatorherstellung (Abschnitt 2.1.1) verwendet wurden.

2.2.2 Synthese der Sol-Gel- und Tränkkatalysator-Bibliotheken

Die Synthese der Sol-Gel-Materialbibliotheken erfolgte mit Hilfe eines Pipettierroboters (s. Abb. 3.1). Der verwendete Roboter kann Lösungen mit einer Genauigkeit von 0,1 μL pipettieren und hat eine Ortsauflösung von 0,1 mm. Der Synthesereaktor bestand aus einer Bibliotheksträgerplatte aus Stahl mit einem Durchmesser von 10 cm, in die 763 Löcher von 2 mm Tiefe und Durchmesser gebohrt wurden. Um das Synthesevolumen zu erhöhen, lag auf dieser Platte eine entsprechend durchbohrte Vitonmaske (als Dichtung) und eine 8 mm dicke Teflonmaske. Diese Bauteile wurden durch ein Aluminiumgehäuse und eine weitere Maske aus Stahl fixiert und aufeinandergepresst, so daß über 700 Minireaktoren mit einem Volumen von ca. 30 μL entstanden. Durch die Trocknung schrumpften die synthetisierten Gele so stark, daß sie am Ende der Synthese in den Löchern der Stahlmaske auf dem Boden des Reaktors lagen. Eine genaue Beschreibung der verwendeten Versuchsanlage und der Sol-Gel-Synthese wird von Klein gegeben^[139].

Bei der Übertragung der konventionellen Sol-Gel-Methode auf den Mikrolitermaßstab war zu beachten, daß die zu pipettierenden Lösungen eine geringe Viskosität und eine ausreichende Stabilität gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit besitzen mußten. Daher wurden die Alkoxidlösungen mit Isopropanol verdünnt und mit Hilfe eines Komplexbildners in den Stammlösungen stabilisiert. Mit dieser Methode wurden zwei unterschiedliche Katalysatorbibliotheken hergestellt: eine Sol-Gel-Bibliothek mit binären Mischoxiden auf Basis von Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Aluminiumoxid und Siliciumdioxid mit insgesamt 50 verschiedenen Elementen als aktive Komponenten (Aktivmetallanteil 3 mol%). Die Sol-Gel-Bibliothek mit ternären bzw. quaternären Mischoxiden auf Basis von Titandioxid und Zirkoniumdioxid enthielt jeweils zwei Elemente der 4. Periode in verschiedenen Mischungsverhältnissen mit (quaternäre Mischoxide der Zusammensetzung $\text{AMM}-\text{X}_x\text{Y}_y\text{P}_z\text{Ti/Zr}$) und ohne (ternäre Mischoxide der Zusammensetzung $\text{AMM}-\text{X}_x\text{Y}_y\text{Ti/Zr}$) 1 mol-% Phosphoranteil. So besteht z.B. ein Katalysator der Zusammensetzung $\text{AMM}-\text{V}_{0,5}\text{Cr}_{2,5}\text{P}_1\text{Zr}$ aus 0,5 mol% Vanadiumoxid, 2,5 mol% Chromoxid, 1 mol% Phosphoroxid in einer Matrix aus 96 mol% Zirkoniumoxid. Bei der Sol-Gel-Bibliothek mit binären Mischoxiden wurden von einigen Elementen verschiedene Metallvorstufen eingesetzt, so daß insgesamt 270

binäre, 280 ternäre und 280 quaternäre Sol-Gel-Materialien hergestellt wurden. In fast allen Fällen lagen die hergestellten Materialien als glasartige Gelkörper vor. Einzige Ausnahme bildeten die Katalysatoren auf der Basis von Siliziumdioxid. Hier waren die Bibliotheksbohrungen mit einem dünnen Film beschichtet. Die Sol -Gel-Synthese mit Tetraethoxysilan konnte somit nicht direkt auf den kombinatorischen Maßstab übertragen werden. Die Belegungspläne der beiden Bibliotheken sind Abb. 2.3 und Abb. 2.4 dargestellt.

<u>Metallsalz:</u>		<u>Metallsalz:</u>		<u>Metallsalz:</u>	
MoO ₂ Cl ₂	<input type="radio"/>	NdCl ₃	<input type="radio"/>		<input type="radio"/>
NbBr ₅	<input type="radio"/>	PrCl ₃	<input type="radio"/>		<input type="radio"/>
Zr(O ⁿ Pr) ₄	<input type="radio"/>	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	<input type="radio"/>		<input type="radio"/>
Y(NO ₃) ₃	<input type="radio"/>	Ce(NO ₃) ₃	<input type="radio"/>		<input type="radio"/>
SeO ₃	<input type="radio"/>	BiI ₃	<input type="radio"/>		<input type="radio"/>
AsCl ₃	<input type="radio"/>	Pb(ClO ₄) ₂	<input type="radio"/>		<input type="radio"/>
Ge(OEt) ₄	<input type="radio"/>	AuBr ₃	<input type="radio"/>		<input type="radio"/>
Ga ₂ (SO ₄) ₃	<input type="radio"/>	Na ₂ (PtCl ₆)	<input type="radio"/>	Co(acac) ₃	<input type="radio"/>
ZnCl ₂	<input type="radio"/>	IrCl ₃	<input type="radio"/>	PdCl ₂	<input type="radio"/>
CuCl ₂	<input type="radio"/>	ReCl ₅	<input type="radio"/>	Mn(ac) ₃	<input type="radio"/>
CuBr	<input type="radio"/>	WCl ₆	<input type="radio"/>	MoCl ₃	<input type="radio"/>
Ni(ac) ₂	<input type="radio"/>	WCl ₄	<input type="radio"/>	Mn(acac) ₃	<input type="radio"/>
Co(NO ₃) ₂	<input type="radio"/>	HfCl ₄	<input type="radio"/>	PtCl ₂	<input type="radio"/>
Fe(acac) ₃	<input type="radio"/>	La(NO ₃) ₃	<input type="radio"/>	OV(acac) ₂	<input type="radio"/>
FeBr ₂	<input type="radio"/>	TeCl ₄	<input type="radio"/>	Th(NO ₃) ₃	<input type="radio"/>
Mn(ac) ₃	<input type="radio"/>	SbCl ₅	<input type="radio"/>	LuCl ₃	<input type="radio"/>
MnCl ₂	<input type="radio"/>	SbCl ₃	<input type="radio"/>	Yb(NO ₃) ₃	<input type="radio"/>
CrO ₃	<input type="radio"/>	SnCl ₄	<input type="radio"/>	TmCl ₃	<input type="radio"/>
Cr(NO ₃) ₃	<input type="radio"/>	SnCl ₂	<input type="radio"/>	Er(NO ₃) ₃	<input type="radio"/>
OV(OiPr) ₂	<input type="radio"/>	In(NO ₃) ₃	<input type="radio"/>	HoCl ₃	<input type="radio"/>
VO ₂	<input type="radio"/>	AgNO ₃	<input type="radio"/>	DyCl ₃	<input type="radio"/>
V(acac) ₃	<input type="radio"/>	K ₂ (PdCl) ₆	<input type="radio"/>	TbCl ₃	<input type="radio"/>
Ti(O ⁿ Pr) ₄	<input type="radio"/>	Pd(NO ₃) ₂	<input type="radio"/>	Gd(NO ₃) ₃	<input type="radio"/>
TiCl ₃	<input type="radio"/>	RhCl ₃	<input type="radio"/>	Eu(NO ₃) ₃	<input type="radio"/>
Sc(NO ₃) ₃	<input type="radio"/>	RuCl ₃	<input type="radio"/>	Sm ₂ (SO ₄) ₃	<input type="radio"/>
<u>Matrixoxid X:</u>	Ti Zr Al Si		Ti Zr Al Si		Ti Zr Al Si

Abb. 2.3: Belegungsplan Sol-Gel-Bibliothek mit binären Mischoxiden der Zusammensetzung A MM-M₃X.

Daneben wurde eine Katalysatorbibliothek mit Tränkkatalysatoren hergestellt. Dazu wurden die Bohrungen des Bibliotheksträger mit Titandioxid - bzw. Zirkoniumdioxid - pulver befüllt und anschließend automatisch mit den entsprechenden, wässrigen Metallsalzlösungen imprägniert. Die theoretischen molaren Zusammensetzungen dieser Materialien waren identisch mit denen der ternären/quaternären Sol -Gel-Bibliothek (Abb. 2.4).

2.3 Katalysatorcharakterisierung

Um Katalysatoren reproduzierbar herstellen und vergleichen zu können, müssen diese umfangreich charakterisiert werden. Daneben können aus den Charakterisierungsdaten Informationen über die Wirkungsweise und die für die Katalyse wichtigen physikochemischen Eigenschaften erhalten werden, aus denen sich die weitere Katalysatoroptimierung ergibt. In den konventionellen Gasphasenoxidationen (Abschnitt 2.5) zeigte der Katalysator AMM- V_3Si ungewöhnliche Aktivitäten und wurde daher eingehend charakterisiert.

2.3.1 Physisorptionsmessungen

Wichtige Kriterien für die Qualität der hergestellten Amorphen Mikroporösen Mischoxide sind die Porenstruktur und die spezifische Oberfläche. Diese wurden mit Hilfe von Physisorptionstechniken untersucht, die mittlerweile routinemäßig eingesetzt werden^[154]. Physisorptionsmessungen an mikroporösen Substanzen erfordern den Einsatz von Argon als Adsorbat bei der Temperatur von siedendem Argon (87,5 K), da Stickstoff aufgrund seines Quadrupolmomentes und der daraus resultierenden Wechselwirkungen nicht für die Unterscheidung geringer Porengrößenunterschiede im Bereich von 0,1 nm geeignet ist^[155]. Die Porengrößenverteilung für die mikroporösen Materialien wurde mit der Methode von Horvath und Kawazoe^[156] und die spezifischen Oberflächen mit der BET-Methode^[157] berechnet. Die Adsorptionsisotherme belegt den

rein mikroporösen Charakter des AMM- V_3Si . Das wird aus der logarithmischen Auftragung der Isothermen (Abb. 2.5) ersichtlich, da deren Wendepunkt bei einem niedrigen p/p^0 -Wert von ca. $1 \cdot 10^{-3}$ liegt^[158]. In Abb. 2.6 ist die Porendurchmesserverteilung aufgetragen.

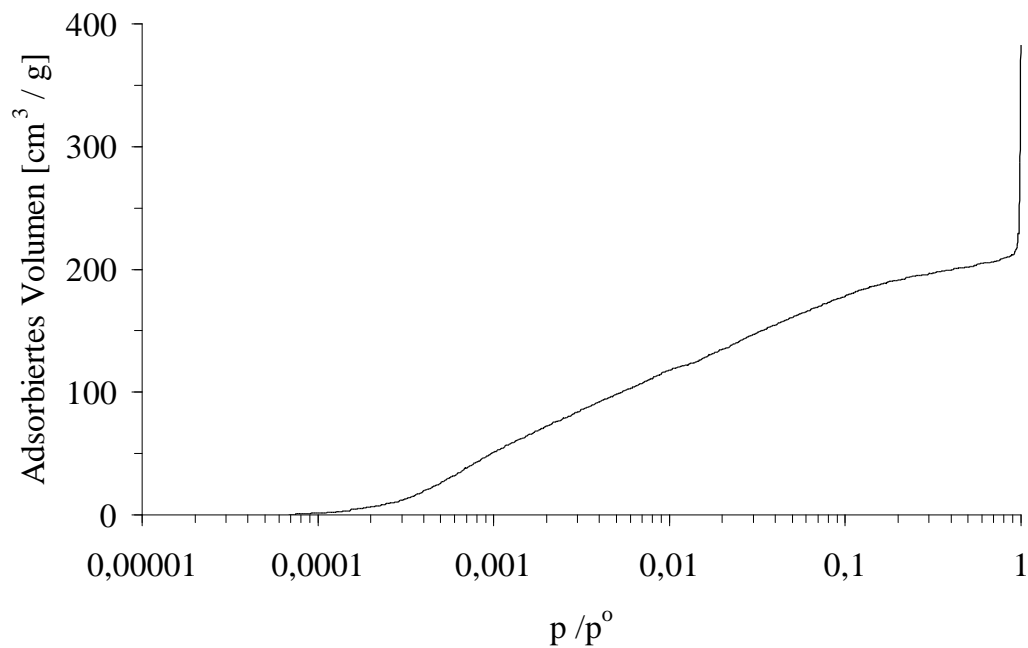


Abb. 2.5: Logarithmische Auftragung der Adsorptionsisothermen des AMM- V_3Si .

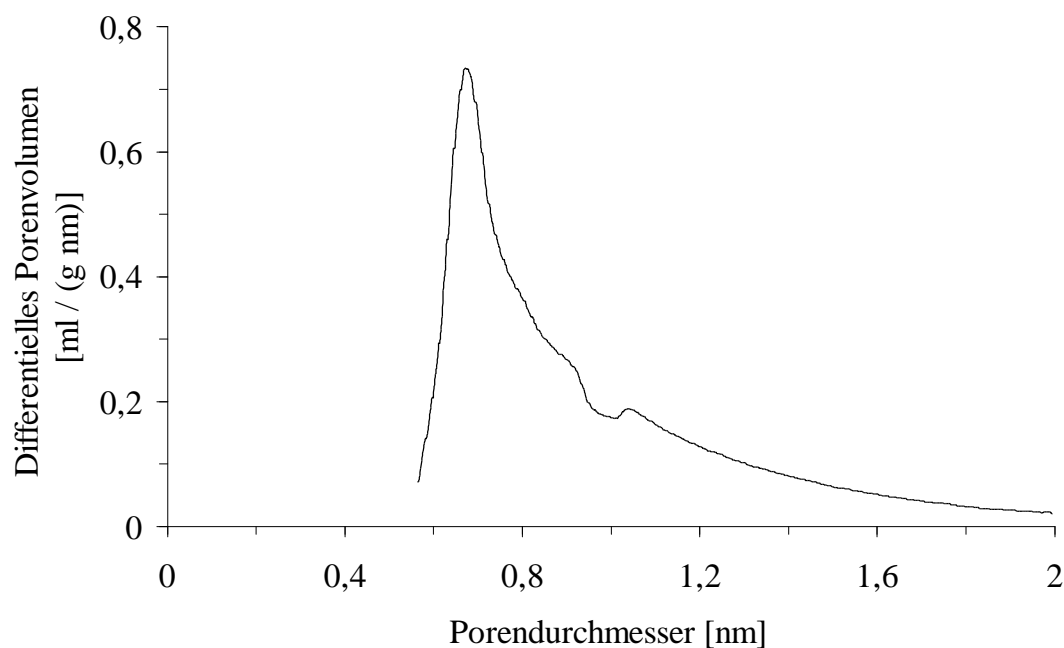


Abb. 2.6: Porendurchmesserverteilung des AMM- V_3Si nach Horvath-Kawazoe.

Der untersuchte AMM- V_3Si Katalysator besitzt eine enge Mikroporenverteilung mit einem mittleren Porendurchmesser von 0,89 nm und einem Verteilungsmaximum bei 0,67 nm. Damit liegen die Porengrößen im Bereich kleiner organischer Moleküle. Die hohe BET-Oberfläche von 661 m^2/g deutet auf eine hohe Porosität hin.

Auch bei verschiedenen Sol-Gel-Materialien auf der Basis von Vanadiumoxid wurden die BET-Oberflächen als Kriterium für die Qualität des Porensystems bzw. für die Verfügbarkeit der aktiven Metallzentren verwendet. Die dazu durchgeführten BET-Einpunktmessungen^[159] können routinemäßig in ca. zwei Stunden durchgeführt werden und weisen nur einen geringen Fehler auf, während zur Aufnahme und Auswertung vollständiger Adsorptionsisothermen oftmals bis zu 24 Stunden benötigt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 2.1 dargestellt.

Tab. 2.1: Ergebnisse der BET-Einpunktmessungen bei verschiedenen Materialien auf Vanadiumoxidbasis.

Zusammen- setzung (AMM-)	Katalysator	Kalzinier- temperatur [°C]	BET-Oberfläche [m^2/g]
V_{100}	Salzsäure	250	55
$Fe_{10}V_{90}$	Salzsäure	250	70
$Ti_{10}V_{90}$	Salzsäure	250	7
$Ti_{10}V_{90}$	Essigsäure	250	9
$Cr_{10}V_{90}$	Salzsäure	250	11
$Cr_{10}V_{90}$	Essigsäure	250	35
$Mo_{10}V_{90}$	Salzsäure	250	10
$Mo_{10}V_{90}$	Essigsäure	250	48
$Mn_{10}V_{90}$	Salzsäure	250	6
$Mn_{10}V_{90}$	Essigsäure	250	42
$Cu_{10}V_{90}$	Salzsäure	250	28
V_{100}	-	250	50
V_{100}	-	300	32
V_{100}	-	350	26
V_{100}	-	400	16
V_2O_5	-	-	<1

Die Beschreibung der Materialien erfolgt analog der Nomenklatur für die AMM. Es konnten poröse Materialien mit Oberflächen bis zu $70 \text{ m}^2/\text{g}$ hergestellt werden. Diese Oberflächen sind verglichen mit käuflichem Vanadiumpentoxid ($<1 \text{ m}^2/\text{g}$) zwar hoch, eine weitere Optimierung wurde aufgrund der geringen Temperaturstabilität der Porenstruktur aber nicht vorgenommen (vgl. Abschnitt 2.1.2).

2.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Um die morphologischen Eigenschaften des AMM- V_3Si zu untersuchen, wurden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen. Aufgrund der amorphen Struktur der AMM sollte das Spektrum keine scharfen Signale liefern. Daneben sollte die Frage geklärt werden, ob während der Gasphasenreaktion ein Strukturwechsel des Katalysators unter Ausbildung kristalliner Bereiche stattfindet.

Aus den beiden Röntgenpulverdiffraktogrammen des AMM- V_3Si (Abb. 2.7) wird ersichtlich, daß weder vor noch nach dem Einsatz in der Gasphasenoxidation von Benzol bei 500°C kristalline Bereiche des Matrixmaterials oder aktiven Metalls vorhanden sind. Der amorphe Charakter bleibt demnach auch bei relativ hohen Temperaturen unter Reaktionsbedingungen erhalten.

Dem Diffraktogramm des bei 500°C benutzten Katalysators können auch Hinweise auf die Elementverteilung des eingebauten Metalls entnommen werden, da Domänen von Vanadiumoxid schon bei relativ niedrigen Temperaturen (ab ca. 350°C) zur Kristallisation neigen^[160]. Da keine entsprechenden Röntgenreflexe vorhanden sind, kann im Rahmen der Analyseempfindlichkeit von einer homogenen Elementverteilung ausgegangen werden.

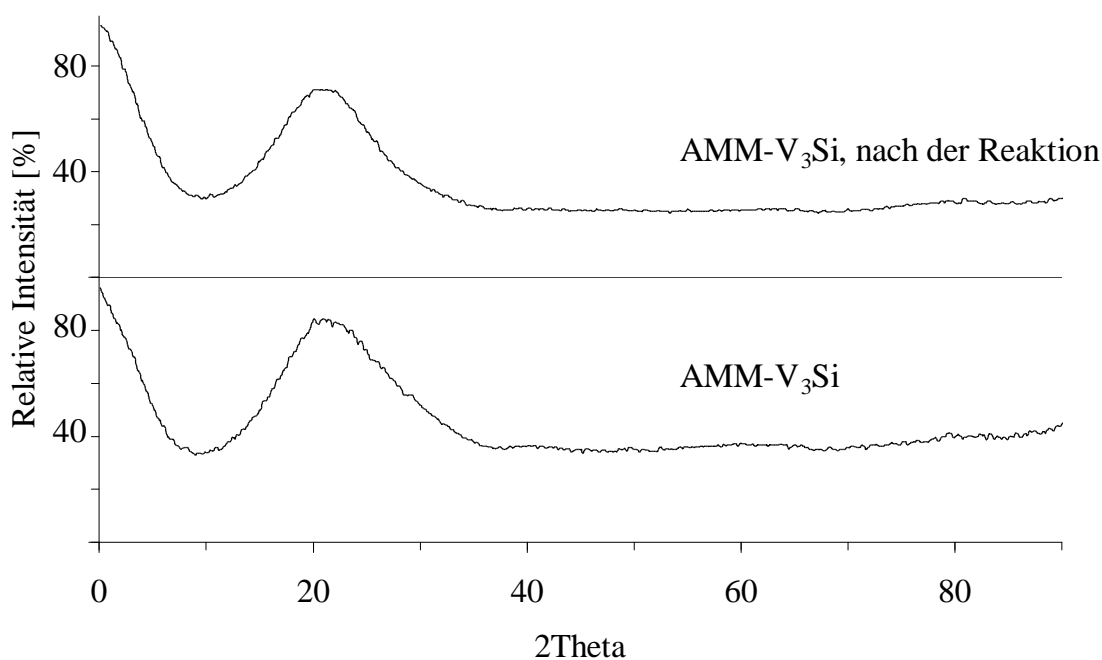


Abb. 2.7: XRD-Diffraktogramme des Katalysators AMM-V₃Si vor und nach Einsatz in der Gasphasenoxidation.

2.3.3 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenrückstreuanalytik

Eine Methode zur Überprüfung des amorphen Charakters und der Homogenität des Katalysators ist die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM). Aus den TEM-Aufnahmen der AMM-V₃Si bei 500 000-facher Vergrößerung (Abb. 2.8) wird ersichtlich, daß weder im frisch präparierten, noch im bei 500°C eingesetzten Katalysator geordnete, mikrokristalline Bereiche von Silicium - oder Vanadiumoxid vorhanden sind. Wie die Röntgenpulverdiffraktometrie (s. Kapitel 2.3.2) bestätigt auch diese Analyseverfahren den vollständig amorphen Charakter der Materialien.

Um die Elementverteilung innerhalb des Katalysators zu untersuchen, wurden zusätzlich Röntgenrückstreubereichsanalysen von 50 bis 250 nm² bei 120 000 bis 150 000-facher Vergrößerung und Punktanalysen von 3 bis 5 nm² bei 1 000 000 bis 1 500 000-facher Vergrößerung durchgeführt. Die Ergebnisse der EDX -Analysen sind in Abb. 2.9 und Tab. 2.2 dargestellt. Die Abweichungen vom durch die

Katalysatorpräparation berechneten Wert von 3 mol-% können damit erklärt werden, daß die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung nicht nur eine Funktion der Konzentration, sondern auch der Probendicke ist. Außerdem werden unter den standardlosen Bedingungen die unterschiedlichen matrixabhängigen Anregungsenergien nicht beachtet. Die gemessenen Werte stimmen aber innerhalb der Fehlergrenzen mit dem berechneten überein. Zur genaueren Bestimmung der Zusammensetzung müßte eine Kalibrierung mit Vanadium/Silicium-Mischoxiden bekannter Zusammensetzung gemacht werden. Da sich die Ergebnisse der Punkt- und Bereichsanalysen nicht stark voneinander unterscheiden, kann von einer homogenen Elementverteilung im AMM - V_3Si ausgegangen werden.

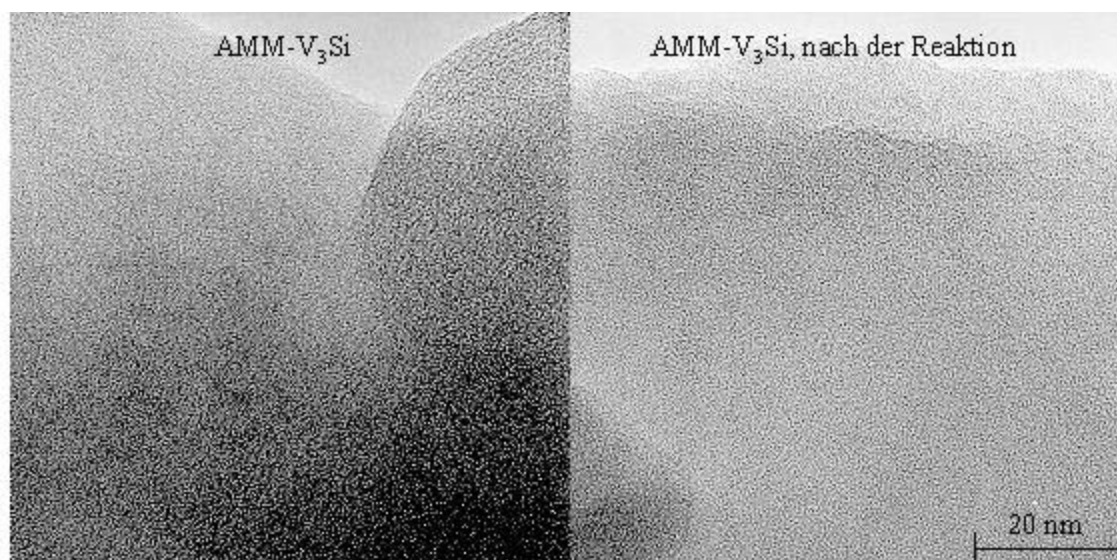


Abb. 2.8: HRTEM-Aufnahme des Katalysators AMM - V_3Si vor und nach Einsatz in der Gasphasenoxidation.

Tab. 2.2: Ergebnisse der EDX-Analysen des Katalysators AMM - V_3Si .

Katalysator	Vanadiumgehalt	Vanadiumgehalt
	Bereichsanalyse [mol-%]	Punktanalyse [mol-%]
AMM- V_3Si	$4,5 \pm 2,7$	$2,9 \pm 1,7$
AMM- V_3Si , nach der Reaktion	$3,8 \pm 2,1$	$1,8 \pm 1,1$

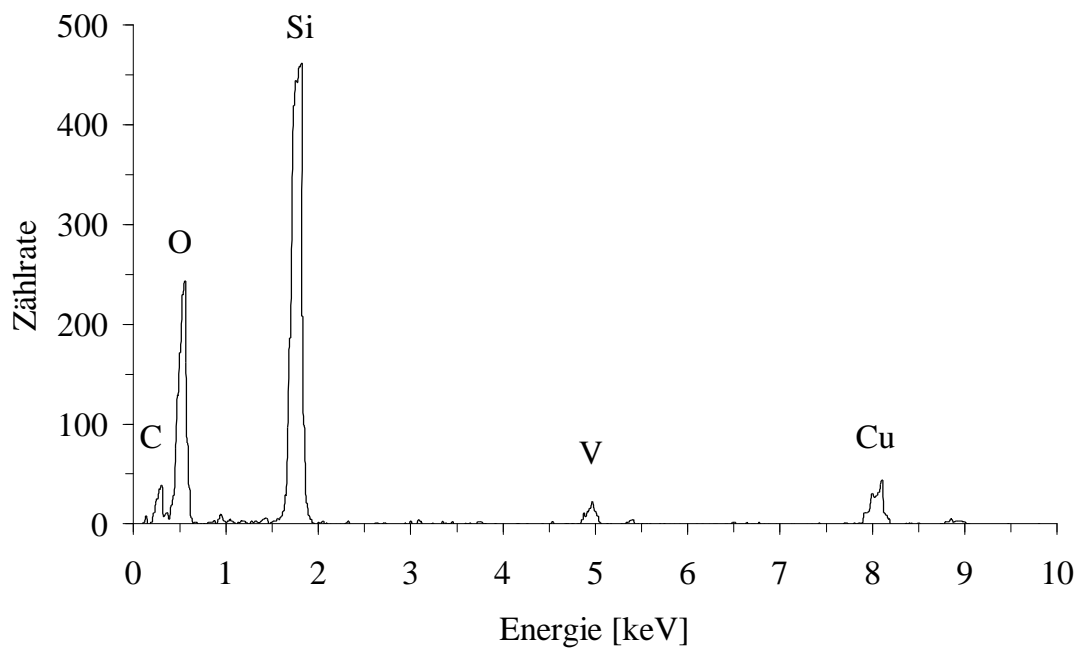


Abb. 2.9: Typisches EDX-Spektrum (Bereichsanalyse) des Katalysators AMM- V_3Si .

2.3.4 Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Eine zerstörungsfreie Methode zur Bestimmung der Elementzusammensetzung von Feststoffen ist die Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA). Das Röntgenfluoreszenzspektrum eines Elementes besteht im Gegensatz zu dem linienreichen optischen Spektrum aus nur wenigen charakteristischen Linien, anhand derer es eindeutig identifiziert werden kann. Zur quantitativen Analyse wird neben der Wellenlänge auch die Intensität der emittierten Strahlung gemessen, denn diese ist proportional dem Gehalt des betreffenden Elements in der Probe, d.h. dem Produkt aus Schichtdicke und Konzentration.

Der konventionell hergestellte Katalysator AMM- V_3Si wurde zur Messung in eine Acrylglasplatte, die entsprechende Vertiefungen aufwies, gefüllt, da diese keine charakteristische Fluoreszenzstrahlung im untersuchten Bereich emittiert. Das charakteristische Spektrum und die daraus berechnete Zusammensetzung des Katalysators sind in Abb. 2.10 und Tab. 2.3 dargestellt.

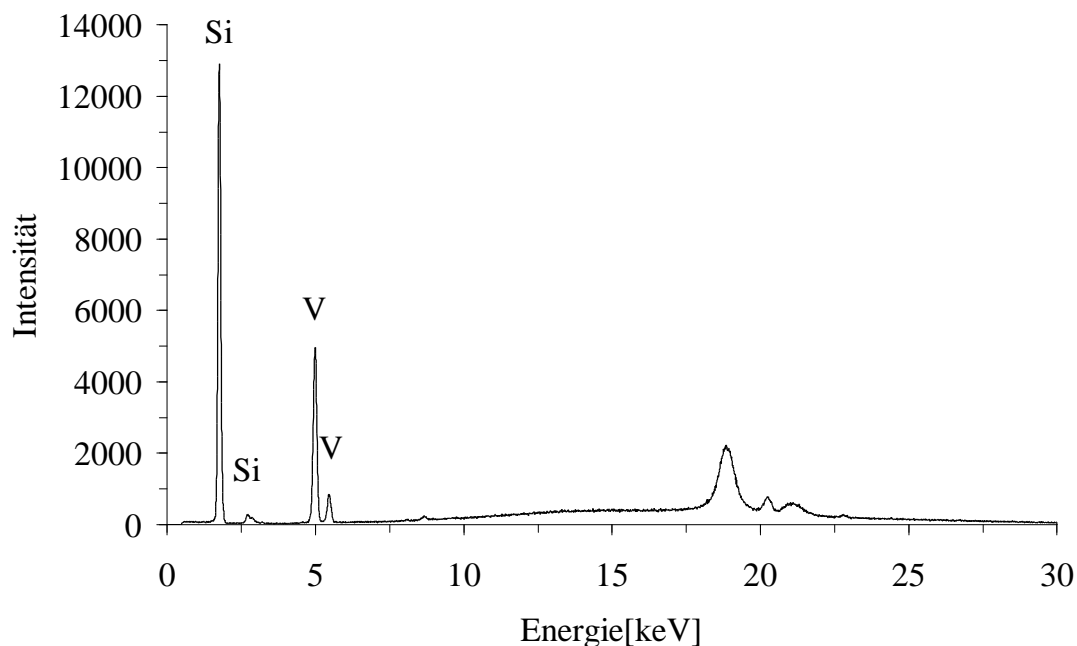


Abb. 2.10: Röntgenfluoreszenzspektrum des Katalysators AMM- V_3Si .

Die gemessene Zusammensetzung stimmt innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut mit der über den Sol-Gel-Ansatz berechneten überein.

Mit dem verwendeten Mikroröntgenfluoreszenzspektrometer können auch Katalysatorzusammensetzungen auf kombinatorisch hergestellten Bibliotheken bestimmt werden, da der Anregungsstrahl mit einem Durchmesser von 300 μm nur einen kleinen Bereich der einzelnen Proben analysiert. Somit können auch Aussagen über die Homogenität der Materialien gemacht werden.

Tab. 2.3: Ergebnisse der RFA-Analyse des Katalysators AMM- V_3Si .

Element	Anteil [Gew.-%]	Anteil [Mol.-%]	Fehler [%]
Silicium	94,67	96,99	0,30
Vanadium	5,33	3,01	0,44

Die Röntgenfluoreszenzanalysen wurden exemplarisch auf einer Sol -Gel-Bibliothek mit ternären bzw. quaternären Materialien durchgeführt. Dabei weist der benutzte

Stahlträger, auf dem die Bibliothek synthetisiert wurde, zwei Nachteile auf. Zum einen zeigt er eine sehr hohe Eigenfluoreszenz und überlagert damit das Spektrum der eigentlichen Probe, so daß die Metalle Eisen, Chrom, Nickel, Mangan und Cobalt nicht exakt bestimmt werden konnten. Zum anderen gibt es durch die Lochgeometrie Abschattungseffekte und Sekundäranregungen durch die emittierte Fluoreszenzstrahlung, da der Röntgenstrahl in einem Winkel von 60° zum Träger auf die Probe trifft und der Detektor seinerseits in einem Winkel von 60° zum Träger positioniert ist.

Exemplarisch wurden vanadium-, kupfer- und zinkhaltige Katalysatoren analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 2.4 dargestellt (die Beschreibung der Materialien erfolgt analog der Nomenklatur für die AMM).

Tab. 2.4: Ergebnisse der RFA-Untersuchungen auf einer Sol-Gel-Materialbibliothek.

Zusammensetzung (ber. aus Ansatz)	Element	Anteil [mol-%]	Fehler [%]
V ₃ Ti	Ti	97,03	1,36
	V	2,97	7,40
V ₃ Zr	Zr	96,89	2,63
	V	3,08	1,69
Zn ₃ Zr	Zr	96,95	2,34
	Zn	3,05	30,37
Cu ₃ P ₁ Ti	Ti	93,12	0,63
	Cu	2,95	2,58
	P	3,93	9,04
V _{1,5} Zn _{1,5} Zr	Zr	92,71	0,36
	V	1,72	10,23
	Zn	5,57	1,67
V _{1,5} Cu _{1,5} Ti	Ti	97,02	0,39
	V	1,54	2,58
	Cu	1,44	2,33

Die bestimmten Zusammensetzungen stimmen in den meisten Fällen innerhalb der Fehlergrenzen mit den aus dem Sol-Gel-Ansatz berechneten überein. Wird die Analyse

auf einem Bibliothekspunkt an verschiedenen Stellen durchgeführt, so werden leicht unterschiedliche lokale Werte erhalten (z.B. für Vanadium im V_3Si 1,92-3,88 mol-%), insgesamt sind die Proben aber relativ homogen. Die Homogenität ist ein Indiz dafür, daß die Sol-Gel-Synthese auf den kombinatorischen Maßstab übertragen werden konnte, ohne daß große Metalldomänen gebildet wurden. Dies war aufgrund der kleinen Reaktionsvolumina nicht unbedingt zu erwarten, da die Sole während des Ansatzes nicht effektiv durchmischt werden konnten.

Die Abweichung des Phosphoranteils vom theoretischen Wert im Cu_3P_1Ti ist darauf zurückzuführen, daß unter standardfreien Bedingungen unter Heranziehung unterschiedlicher Anregungsempfindlichkeiten gearbeitet wurde. Da Phosphor Fluoreszenzstrahlung mit geringer Energie emittiert und diese stärker von der Probe absorbiert wird als energiereiche, wird das Signal von der Auswertesoftware automatisch verstärkt. Zur genauen Bestimmung des Phosphoranteils müßte eine Kalibrierung mit entsprechenden Phosphorstandards in Titandioxid durchgeführt werden.

2.3.5 Infrarotspektroskopie

Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie können in diffuser Reflexion strukturelle Informationen über die Verknüpfung der Vanadiumspezies im Mischoxid erhalten werden. Da die Oberflächensilanolgruppen eine breite Bande im Bereich von 930 - 960 cm^{-1} verursachen^[161], kann es zu einer Überlagerung der Si-O-V-Bande kommen^[162]. Um diesem Einfluß entgegenzuwirken, wurden die Proben vor den Messungen bei 400°C ausgeheizt und damit die Si-OH-Gruppen zu Siloxangruppen kondensiert. In Abb. 2.11 sind die Spektren des Katalysators AMM- V_3Si vor und nach Gebrauch in der Gasphasenoxidation bei 500°C sowie der Referenzsubstanzen AMM-Si und Vanadiumpentoxid dargestellt. Die Spektren der AMM- V_3Si zeigen eine große Ähnlichkeit mit der Referenzsubstanz AMM-Si. Im Unterschied zu diesem Material weisen sie eine zusätzliche schwache Bande bei ca. 930 cm^{-1} auf, die auf eine asymmetrische Streckschwingung vanadiumverknüpfter SiO_4 -Tetraeder zurückzuführen ist^[163,164]. Diese Bande läßt auf den isomorphen Einbau des Vanadiums in das

Siliciumdioxidgitter schließen. Der amorphe Charakter der Proben ist anhand der breiten Signale zu erkennen.

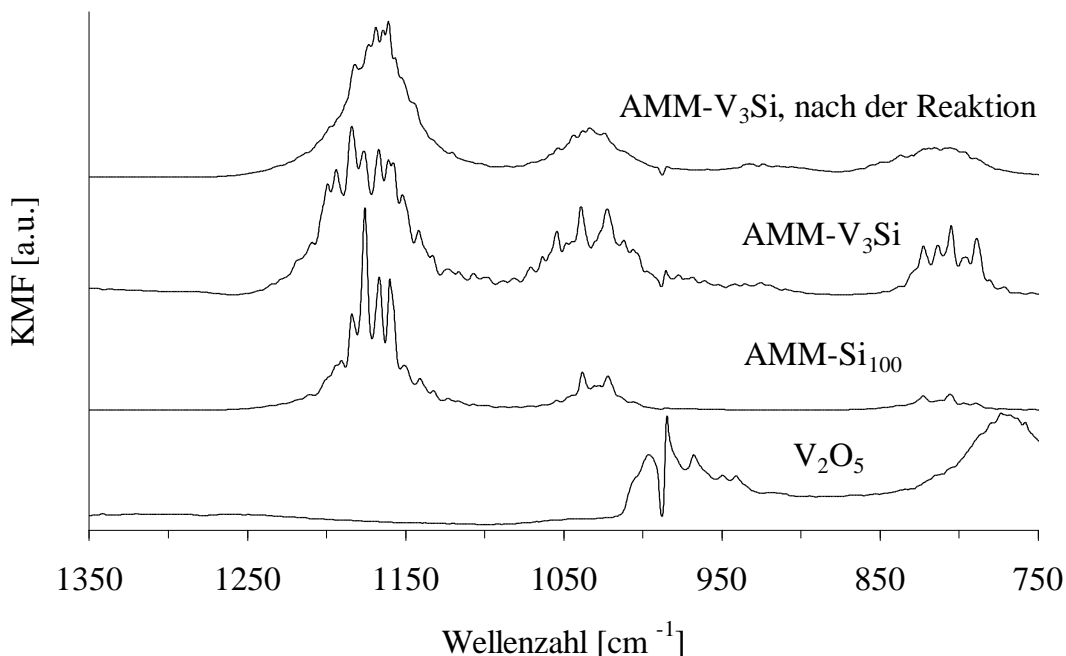


Abb. 2.11: DRIFTS-Spektren der AMM-V₃Si und der Referenzsubstanzen AMM-Si₁₀₀ und V₂O₅.

2.4 Gasphasenoxidation ohne Katalysator – Autoxidation

Bevor die hergestellten Katalysatoren in den konventionellen Versuchen sinnvoll eingesetzt werden konnten, mußte zunächst die nicht katalysierte Reaktion von Benzol mit Luftsauerstoff untersucht werden, um Fehlinterpretationen der Versuchsergebnisse mit Katalysator zu vermeiden. Dabei konnte aufgrund der starken Abhängigkeit der Autoxidation von den Versuchsbedingungen und des Reaktors^[56] nicht auf Literaturdaten zurückgegriffen werden. Um in der Wahl der Versuchsbedingungen variabel zu sein, mußte im ersten Schritt eine Versuchsanlage aufgebaut werden, die es ermöglichte, Versuche in großen Temperatur- und Druckintervallen durchzuführen. Die Reaktionsprodukte sollten dabei direkt („Online“) untersucht werden.

2.4.1 Aufbau der Versuchsanlage – Analytik

Zur Durchführung der konventionellen Gasphasenversuche wurden Strömungsrohrreaktoren eingesetzt. Diese wurden entsprechend den hohen Anforderungen bezüglich der Heizung, Druckfestigkeit und –regelung in den Werkstätten des MPI für Kohlenforschung konstruiert. Die Konstruktionszeichnungen der drei verwendeten Reaktoren befinden sich im Anhang. Zu Anfang der Untersuchungen stand ein 1 m langer Strömungsrohrreaktor mit einer Heizung über die gesamte Länge (bis 700°C; Reaktor I) zur Verfügung. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden dann zwei weitere Reaktoren entwickelt. Im Gegensatz zum Reaktor I bestand der Reaktor II aus einem nur 30 cm langen mit fünf verschiedenen Heizzonen ausgestatteten Strömungsrohrreaktor. Für weitere Versuche wurde dann noch ein dritter Reaktor (Reaktor III) eingesetzt, in dem Versuche bis 900°C möglich waren. Der genaue Aufbau der Versuchsanlage ist in Abschnitt 3.4 beschrieben. Auf eine Vorheizung der Edukte konnte verzichtet werden, da massenspektrometrische Untersuchungen ergaben, daß die Reaktandenkonzentrationen im Reaktor nicht schwankten (es wurde kein sog. „Pulsen“ der Edukte beobachtet, d.h. stationäre Reaktandenkonzentrationen).

Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte während der ersten Versuche mittels Online-Gaschromatographie. In Kontrollexperimenten wurde dann aber gefunden, daß Phenol aufgrund des als Nebenprodukt entstehenden Wassers online nicht exakt bestimmt werden kann, da Wasser unter anderem das Trennverhalten der Säule beeinflusst und die Temperatur des Flammenionisationsdetektors herabsetzt und damit die Analyse verfälscht^[165]. Zur gaschromatographischen Bestimmung der auskondensierten Produkte wurden die flüssigen Proben erst mit Aceton in eine Phase gebracht und anschließend mit N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA) silyliert, um das in der Probe enthaltene Wasser umzusetzen. Für die Analyse der gasförmigen Produkte stand ein Kohlendioxidsensor zur Verfügung. Die Angabe der Umsätze und Ausbeuten erfolgt in den weiteren Abschnitten in mol% bezogen auf Benzol, unter Berücksichtigung des gebildeten Kohlendioxids. Für die spätere Aufstellung der Massenbilanzen wurde dann zusätzlich ein Kohlenmonoxid- und ein Sauerstoffsensor eingesetzt. Daneben konnten die flüchtigen Reaktionsprodukte

während der Reaktion auch halbquantitativ mit Hilfe eines Quadrupol-massenspektrometers mit beheizter Kapillare verfolgt werden.

Aus Sicherheitsgründen wurden alle Versuche außerhalb des Explosionsbereiches von Benzol in Luft (1,4 bis 6,7 vol%^[166]) durchgeführt, und zwar oberhalb der oberen Explosionsgrenze, d. h. mit einem minimalen Benzol/Sauerstoff-Molverhältnis von 0,36.

2.4.2 Vorversuche

Im ersten Schritt wurde untersucht, inwieweit das Reaktormaterial einen Einfluß auf die Autoxidation hat. Dabei bestätigte sich, daß das Wandmaterial die Reaktion stark beeinflusst^[56,57]. Die besten Phenolausbeuten und -selektivitäten wurden mit einem Reaktorinnenrohr aus Quarzglas erzielt, welches vor der Reaktion entweder mit konzentrierter Salpetersäure gereinigt oder mit Borsäure beschichtet wurde. Stahl eignete sich aufgrund seiner hohen Eigenaktivität und der damit verbundenen erhöhten Kohlendioxidbildung nicht als Wandmaterial. Auch ein Einfluß der Thermoelemente auf die Reaktion mußte ausgeschlossen werden. Wasserglas bzw. Goldbeschichtungen, die schon erfolgreich eingesetzt wurden^[167], brachten nicht den gewünschten Erfolg. Daher wurden die Thermoelemente in den Reaktoren II und III durch dünne Quarzglasröhrchen vom Reaktionsraum getrennt, während im Reaktor I die Temperaturmessung außen am Stahlmantel erfolgte.

Die Autoxidation ohne Katalysator begann ab einer Temperatur von 350°C mit der Bildung von Kohlendioxid. Phenol bildete sich ab einer Temperatur von ca. 600°C bei Normaldruck. Eine Erhöhung des Druckes führte zu einem starken Anstieg der Umsätze und zu einer Produktbildung bei niedrigeren Reaktionstemperaturen. Außerdem konnte bei den Versuchen bei hoher Temperatur und hohem Druck eine Bildung unlöslicher Reaktionsprodukte beobachtet werden (Verkokung). Desweiteren beeinflussten das Benzol/Sauerstoff-Verhältnis und die Verweilzeit die Autoxidation. Insgesamt verlief die Autoxidation unter Bildung einer Reihe von Nebenprodukten. In Abb. 2.12 sind sämtliche flüchtige Nebenprodukte gezeigt, die mit Hilfe der GC-MS-Kopplung identifiziert werden konnten.

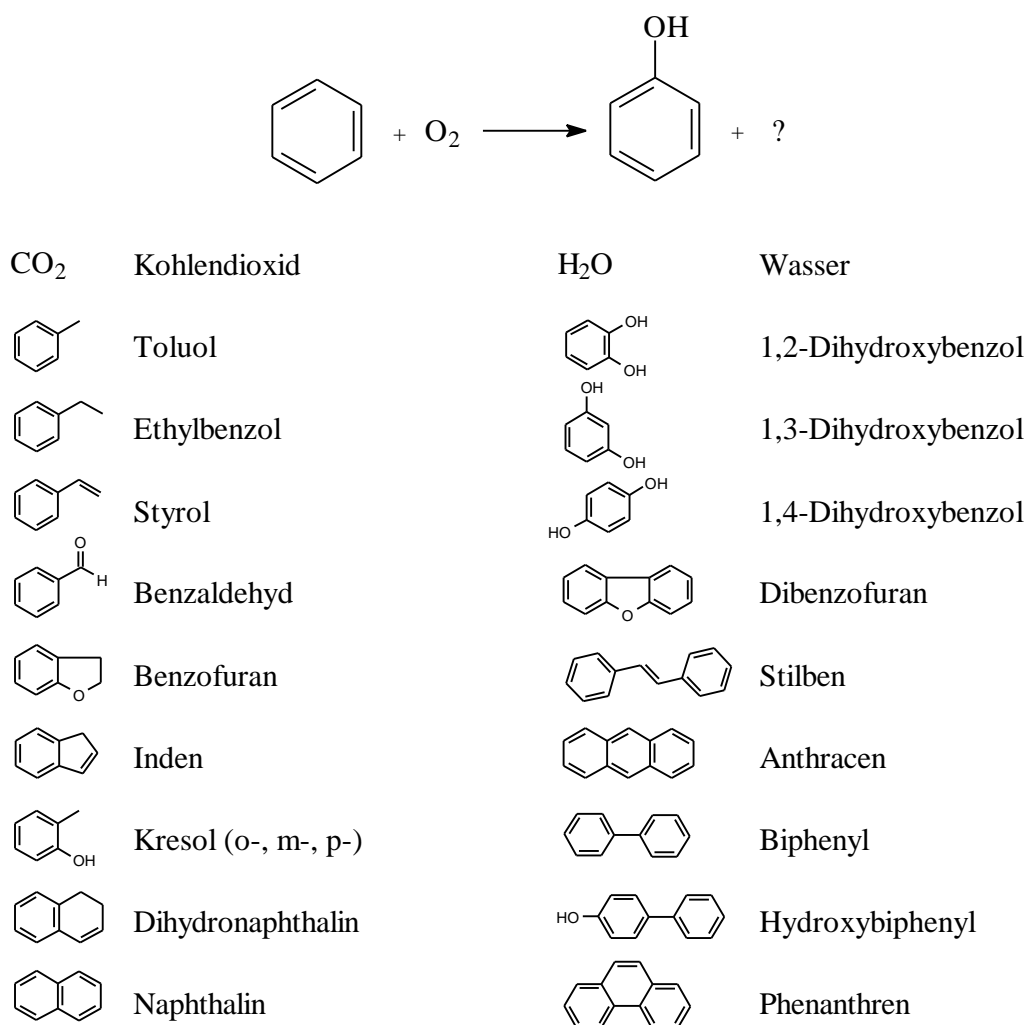


Abb. 2.12: Identifizierte Nebenprodukte der Autoxidation von Benzol zu Phenol.

Das Hauptprodukt war bei allen Reaktionen Kohlendioxid. Das entstehende Wasser wurde bei den Auswertungen nicht quantifiziert. Neben Phenol trat auch Biphenyl in größeren Mengen auf. Alle anderen Produkte waren meistens nur als Spuren vorhanden. Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse der Vorversuche wurde die Autoxidation im weiteren Verlauf der Arbeit eingehender untersucht.

2.4.3 Autoxidation unter Druck

Die Autoxidationsversuche wurden in den Reaktoren I und II durchgeführt. Da sich der Temperaturfühler am Reaktor I außen an der Stahlwand befand, stimmten die

Messwerte der Temperatur nicht mit den tatsächlichen Reaktionstemperaturen überein. Um die Ergebnisse der Versuche aus Reaktor I und Reaktor II (Temperaturmessung in der Reaktionszone) vergleichen zu können, wurden die tatsächlichen Reaktionstemperaturen durch Kontrollmessungen ermittelt und die Werte korrigiert. In allen Diagrammen sind die korrigierten Reaktionstemperaturen aufgetragen.

Ausgehend von den Vorversuchen wurden folgende Startbedingungen für die Versuche zur Variation der Versuchsparameter gewählt: Der Reaktor wurde mit einem Innenrohr aus Quarzglas versehen, welches vor jedem Versuch mit konzentrierter Salpetersäure gereinigt wurde. Zur Minimierung der Totaloxidation wurde mit einem Unterschuß an Sauerstoff bezogen auf das eingesetzte Benzol gearbeitet. Das Benzol/Sauerstoff-Verhältnis betrug dabei 7,9 (1/0,13). Um bei niedrigen Temperaturen zu arbeiten, mußte der Druck auf 5 bar erhöht werden (s. o.). Bei einer Reaktionstemperatur von 625°C und einer hydrodynamische Verweilzeit von 34 s konnte schon ein mittler Benzolumsatz zu beobachtet werden.

Bei den weiteren Untersuchungen wurde jeweils ein Versuchsparameter variiert, während die drei anderen konstant gehalten wurden. Abb. 2.13 ist der Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Phenolausbeute und -selektivität dargestellt. Wie bei einer kinetisch kontrollierten Reaktion zu erwarten, nahm die Phenolselektivität mit steigender Temperatur ab, während die Ausbeute in einem Temperaturbereich von 625 bis 735°C konstant bei ca. 2,7 mol% lag. Nebenprodukte waren vor allem Biphenyl, dessen Bildung mit steigender Temperatur zunahm (von 1,56 mol% bei 625°C auf 5,62 mol% bei 735°C) und Kohlendioxid. Ähnliche Kurvenverläufe sind für die Druckabhängigkeiten zu sehen (Abb. 2.14). Die Ausbeute blieb über einen großen Bereich konstant (5 bis 17 bar), während die Selektivität stetig abnahm. Der Bereich zwischen 1 und 5 bar, in dem die Selektivität bei gleicher Ausbeute theoretisch noch höher sein könnte, wurde nicht weiter untersucht (s. u.).

Bei Variation des Benzol/Sauerstoff-Verhältnisses durchliefen sowohl die Ausbeuten als auch die Selektivitäten Maxima (Abb. 2.15). Das Optimum der Selektivität, die primär für die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens wichtig ist, lag hier bei einem Benzol/Sauerstoff-Verhältnis von 3,9 (1/0,26). Wurde der Sauerstoffanteil noch weiter

erhöht, lief die Totaloxidation zu Kohlendioxid bevorzugt ab, und es wurde eine vermehrte Bildung unlöslicher Verkokungsrückstände beobachtet, die in den Ausbeute- und Selektivitätsberechnungen nicht beachtet wurden (die tatsächlichen Werte lagen also noch darunter).

Der Einfluß der Verweilzeit auf die Autoxidation (Abb. 2.16) ist typisch für eine kinetisch kontrollierte Radikalreaktion. Je kürzer die Verweilzeit, desto höher war die Phenolselektivität, da die Produkte den Reaktor schneller wieder verlassen, als das gebildete Phenol abgebaut werden kann. Ab einer hydrodynamischen Verweilzeit von ca. 5 s blieben Ausbeute und Selektivität nahezu konstant. Diese Beobachtung deutete auf einen vollständigen Sauerstoffumsatz bei hohen Verweilzeiten hin, der durch die Verwendung eines Sauerstoffsensors bzw. das Aufstellen von Massenbilanzen bestätigt werden konnte (s. Kapitel 2.4.5).

Der Einfluß von Wasser als Radikalfänger wurde ebenfalls untersucht. Aus Abb. 2.17 wird ersichtlich, daß das Wasser nicht nur die unerwünschten Folgereaktionen verminderte, sondern auch die Bildung von Phenol. Sowohl die Phenol ausbeuten als auch die Selektivitäten nahmen mit steigendem Wasseranteil ab.

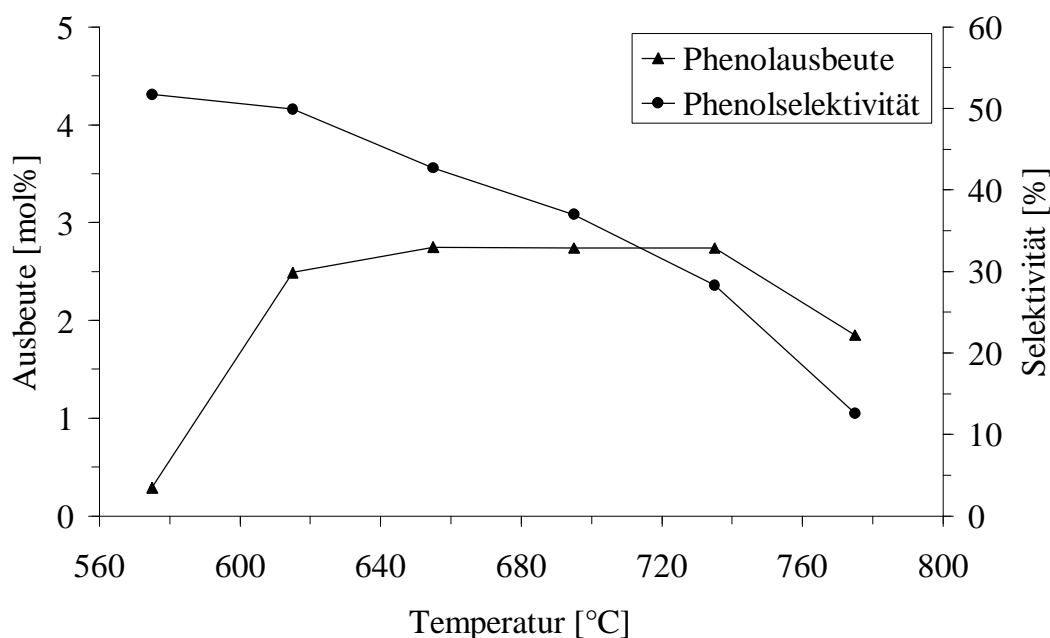


Abb. 2.13: Phenol ausbeute und –selektivität in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Autoxidation bei einem Druck von 5 bar, einem Benzol/Sauerstoff - Verhältnis von 7,9 und einer hydro dynamischen Verweilzeit von 34 s.

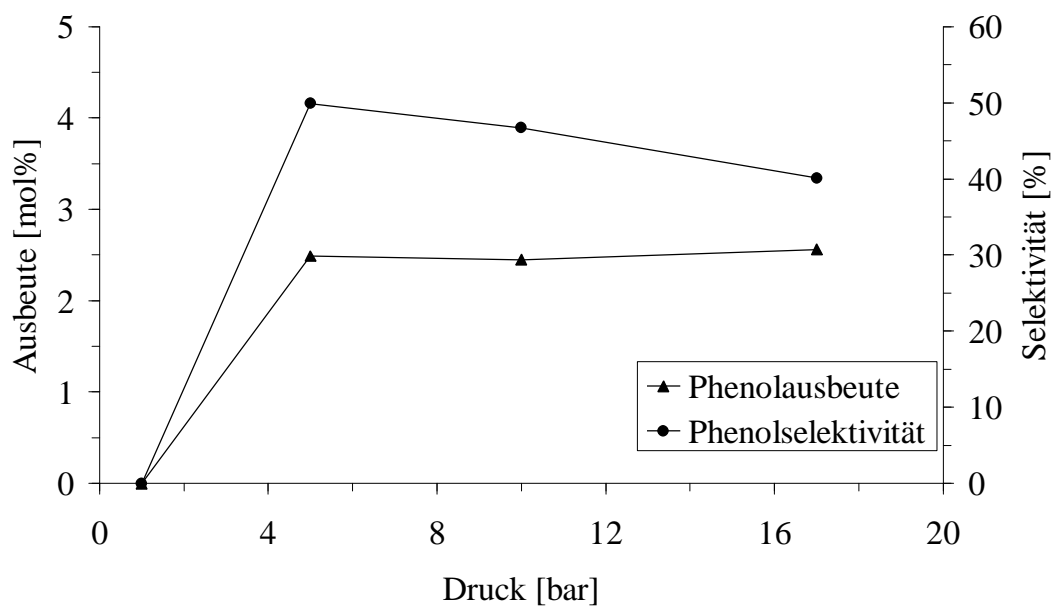


Abb. 2.14: Phenol ausbeute und -selektivität in Abhängigkeit vom Druck bei der Autoxidation bei einer Temperatur von 625°C, einem Benzol/Sauerstoff-Verhältnis von 7,9 und einer hydrodynamischen Verweilzeit von 34 s.

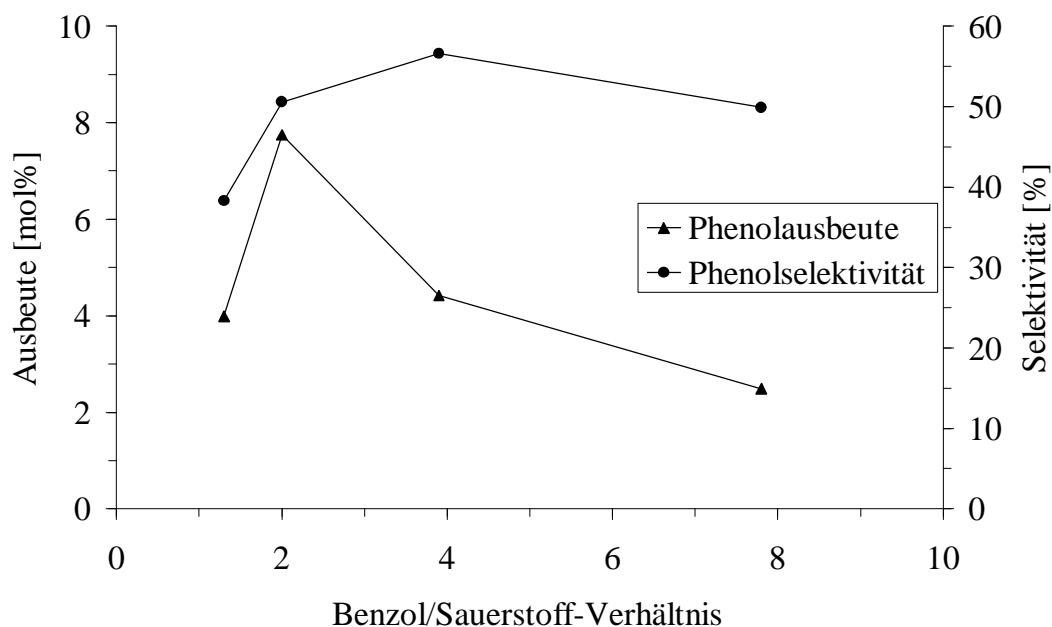


Abb. 2.15: Phenol ausbeute und -selektivität in Abhängigkeit vom Benzol/Sauerstoff-Verhältnis bei der Autoxidation bei einer Temperatur von 625°C, einem Druck von 5 bar und einer hydrodynamischen Verweilzeit von 34 s.

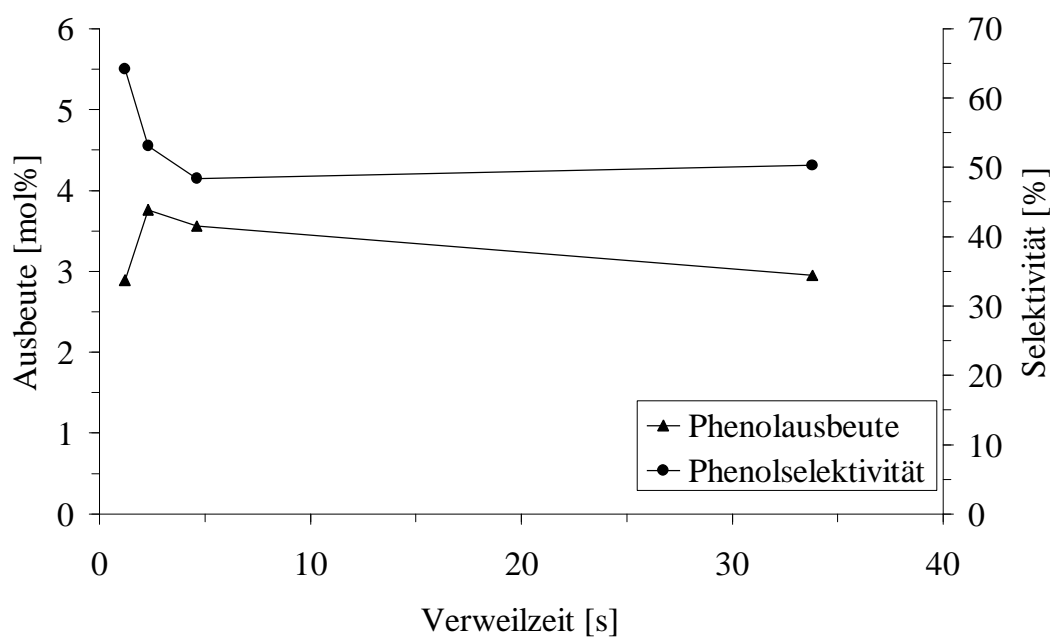


Abb. 2.16: Phenol ausbeute und -selektivität in Abhängigkeit von der hydrodynamischen Verweilzeit bei der Autoxidation bei einer Temperatur von 625°C, einem Druck von 5 bar und einem Benzol/Sauerstoff-Verhältnis von 7,9.

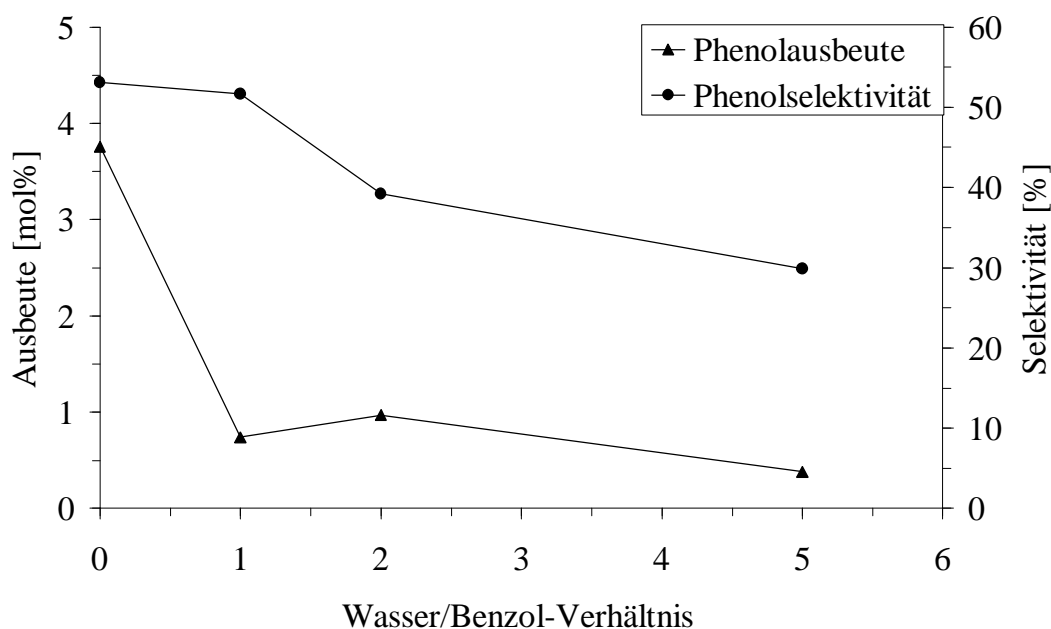


Abb. 2.17: Phenol ausbeute und -selektivität in Abhängigkeit vom Wasser/Benzol-Verhältnis bei der Autoxidation bei einer Temperatur von 625°C, einem Druck von 5 bar, einem Benzol/Sauerstoff-Verhältnis von 7,9 und einer hydrodynamischen Verweilzeit von 34 s.

2.4.4 Autoxidation bei Normaldruck

Die weitaus besten Ergebnisse wurden bei Normaldruck und einem stöchiometrischen Sauerstoffüberschuß erzielt. Da für diese Versuche aber extrem hohe Temperaturen (700-800°C) benötigt wurden, die ein entsprechendes Verfahren im Vergleich zu einem Niedertemperaturprozeß unwirtschaftlich machen, wurde dieser Bereich nicht intensiv untersucht. Die entsprechende Temperaturabhängigkeit bei einem Benzol/Sauerstoff - Verhältnis von 0,4 ist in Abb. 2.18 aufgetragen. Bei einer Phenolselektivität von 67% konnte eine maximale Ausbeute von 15,4 mol% erreicht werden. Bis zu einem fünffachen molaren Überschuß an Wasser (bezogen auf Benzol) war die Bildung der Reaktionsprodukte fast unabhängig vom Wasseranteil im Reaktionsgemisch (Abb. 2.19). Bei höheren Wasseranteilen entstanden analog zu den Druckversuchen bei 5 bar weniger Reaktionsprodukte.

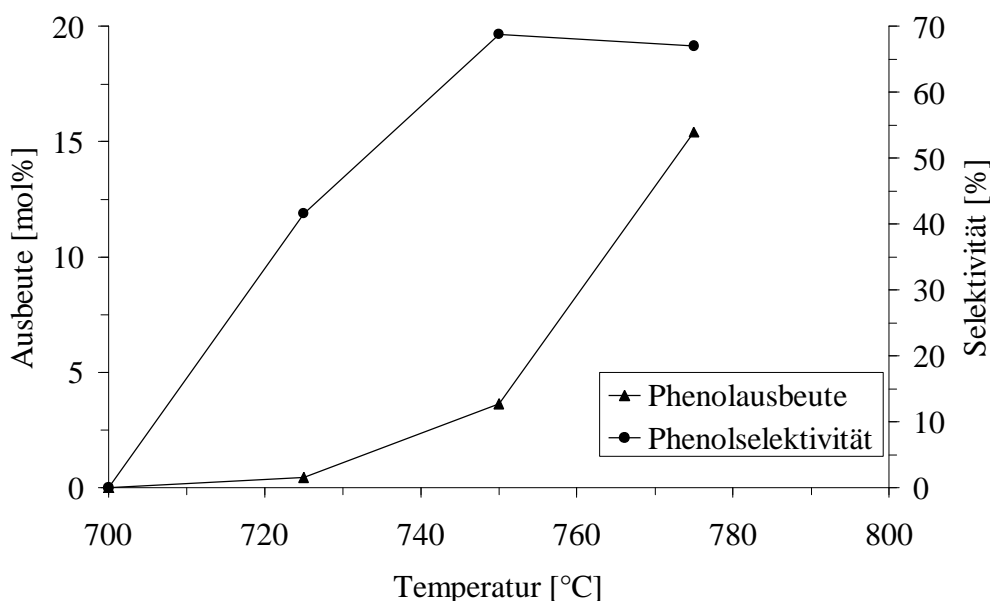


Abb. 2.18: Phenol ausbeute und –selektivität in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Autoxidation bei Normaldruck, einem Benzol/Sauerstoff -Verhältnis von 0,4 und einer hydrodynamischen Verweilzeit von 15 s.

Der Einsatz von Methanol als Radikalbildner sollte die Reaktionstemperatur herabsetzen und bei Verwendung eines kontinuierlichen Rührkessels gleichzeitig Phenol ausbeuten von bis zu 6,4 mol% ermöglichen^[65]. Die Resultate der entsprechenden Versuche sind in Abb. 2.20 dargestellt. Durch Verwendung eines

Strömungsrohres konnten die Ergebnisse signifikant verbessert werden, und bei einer Reaktionstemperatur von 725°C konnte eine Phenolausbeute von 12,5 mol% bei einer Selektivität von 59,7% erreicht werden.

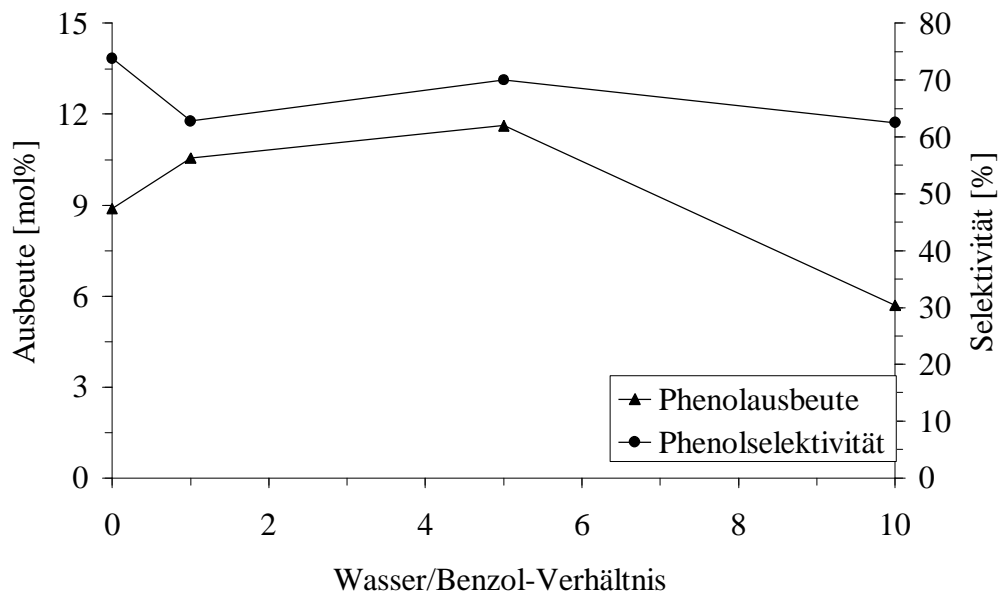


Abb. 2.19: Phenolausbeute und -selektivität in Abhängigkeit v om Benzol/Wasser-Verhältnis bei der Autoxidation bei Normaldruck, einer Temperatur von 775°C , einem Benzol/Sauerstoff-Verhältnis von 1 und einer hydrodynamischen Verweilzeit von 15 s.

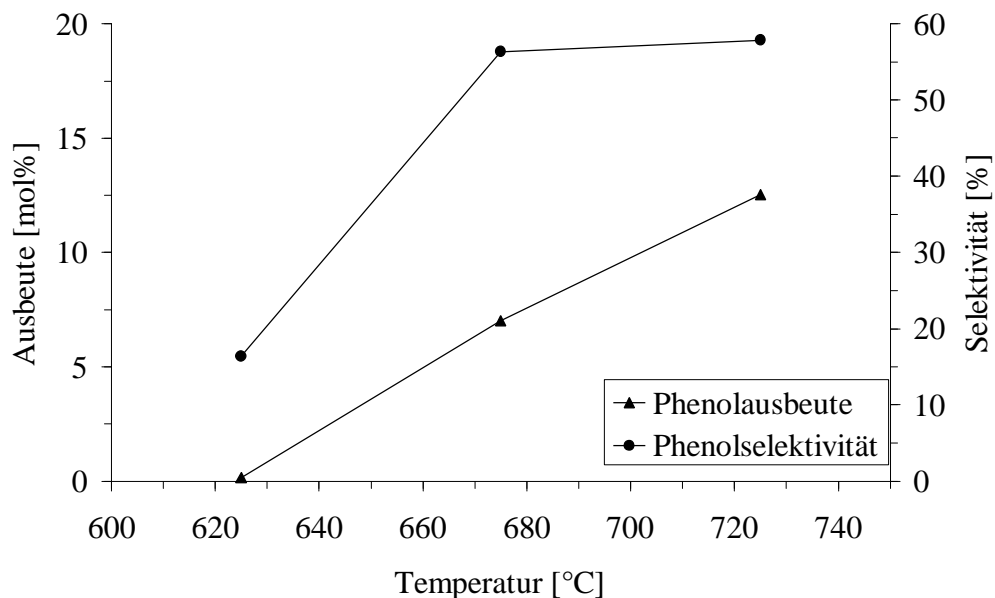


Abb. 2.20: Phenolausbeute und -selektivität in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Autoxidation bei Normaldruck und einem Benzol/Methanol/Sauerstoff -Verhältnis von 1/0,25/2,5.

2.4.5 Weiterführende Untersuchungen - Massenbilanzen

Aufgrund der überaus positiven Ergebnisse sollte die Autoxidation weiter untersucht und eventuell mit Hilfe der faktoriellen Versuchsplanung ^[168] optimiert werden. Um die bisherigen Ergebnisse zu bestätigen, wurden Massenbilanzen für einige ausgewählte Versuche aufgestellt, indem die Reaktionsprodukte in einer definierten Zeit in Kühlfallen aufgefangen und anschließend ausgewogen wurden. Mit Hilfe der gaschromatographischen Ergebnisse und der Kohlendioxidmeßwerte konnte dann die theoretische Produktmenge mit dem tatsächlich ausgewogenen Produktgemisch verglichen werden. Die aufgestellten Kohlenstoffbilanzen lagen in allen Fällen unter 50%. Durch Blindversuche, in denen die synthetische Luft durch Stickstoff ausgetauscht wurde und somit keine Reaktion stattfinden konnte, wurde sichergestellt, daß alle flüssigen Produkte in den Kühlfallen auskondensiert wurden (Massenbilanz: 96,8%). Massenspektrometrische Untersuchungen (Differenzspektren der Reaktionsprodukte) deuteten auf eine starke Kohlenmonoxidbildung hin, die in den bisherigen Versuchen aufgrund der fehlenden Analytik nicht detektiert werden konnte. Da diese Kohlenmonoxidbildung aufgrund der gleichen Masse/Ladungs-Verhältnisse von Stickstoff und Kohlenmonoxid ($m/z=28$) massenspektrometrisch nicht quantifiziert werden konnte, wurden Versuche durchgeführt, in denen die synthetische Luft durch ein Argon/Sauerstoffgemisch ausgetauscht wurde. Im Unterschied zu den vorangegangenen Versuchen wurde bei diesen überraschenderweise eine starke Verkokung im Reaktor festgestellt und es konnten keine flüssigen Produkte aufgefangen werden. Dieses Phänomen wurde nicht weiter untersucht, da die Kohlenmonoxidbildung bei allen weiteren Versuchen mit Hilfe eines elektrochemischen CO-Sensors quantifiziert wurde. Für die besten Einzelversuche bei Normaldruck und unter Druck wurden erneut Kohlenstoffmassenbilanzen aufgestellt. Diese lagen zwischen 88 und 93% und können unter Beachtung der Fehlerquellen beim Aufstellen solcher Bilanzen als geschlossen betrachtet werden. In Tab. 2.5 sind die Werte für die Phenolausbeuten und –selektivitäten mit und ohne Kohlenmonoxidsensor aufgetragen. Die besten erhaltenen Selektivitäten lagen nur noch bei 31,3%. Durch die Messung des Kohlenmonoxid- und des Sauerstoffgehaltes wurden auch geschlossene Sauerstoffbilanzen erhalten, mit denen ein vollständiger Sauerstoffumsatz bei hohen Verweilzeiten nachgewiesen wurde (vgl. Kapitel 2.4.3). Aufgrund der Tatsache, daß die Benzoloxidation zu Phenol mit

einer Selektivität von über 80% (bei Ausbeuten von mindestens 10%) ablaufen muß, um wirtschaftlich zu sein^[169], wurden die Versuche in der Gasphase ohne Katalysator eingestellt, da hier kein großes Optimierungspotential zu erwarten war.

Ausgehend von den experimentellen Daten sollte überprüft werden, ob sich die Autoxidation von Benzol mit Luftsauerstoff in der Gasphase mit Hilfe einfacher kinetischer Modelle beschreiben läßt. Nahezu alle bisher entwickelten Mechanismen basieren auf den experimentellen Daten von Bittner und Howard^[58] oder Brezinsky^[59]. Aus diesen Arbeiten wird deutlich, daß die Benzoloxidation über eine Vielzahl von Zwischenstufen abläuft. Nur durch entsprechend umfangreiche Reaktionsnetzwerke, bestehend aus bis zu 514 Teilreaktionen (vgl. Abschnitt 1.1.2), läßt sich die Kinetik der Benzoloxidation gut beschreiben. Nach eingehender Prüfung erschien eine kinetische Beschreibung der Autoxidation durch wenige vereinfachte Teilreaktionen aufgrund der Komplexität des Mechanismus und der zur Aufstellung von Kinetiken nicht ausreichenden experimentellen Daten nicht sinnvoll.

Tab. 2.5: Vergleich der Ergebnisse mit und ohne Kohlenmonoxidsensor.

Versuchsbedingungen	ohne Kohlenmonoxidsensor	mit Kohlenmonoxidsensor
Benzol/Sauerstoff: 3,9 Druck: 5 bar Temperatur: 625°C	Phenolausbeute: 4,4 mol% Phenolselektivität: 56,6%	Phenolausbeute: 3,53 mol% Phenolselektivität: 31,3%
Benzol/Sauerstoff: 0,4 Druck: 1 bar Temperatur: 775°C	Phenolausbeute: 17,7 mol% Phenolselektivität: 63,0%	Phenolausbeute: 6,71 mol% Phenolselektivität: 11,6%
Benzol/Sauerstoff: 0,4 Benzol/Methanol: 4 Druck: 1 bar Temperatur: 725°C	Phenolausbeute: 12,5 mol% Phenolselektivität: 57,9%	Phenolausbeute: 4,65 mol% Phenolselektivität: 12,4%

2.5 Gasphasenoxidation im katalytischen Festbettreaktor

Durch die detaillierte Untersuchung der Autoxidation in der Gasphase war es möglich, die Katalysatoren in Bereichen einzusetzen, in denen keine Autoxidation stattfindet. Im ersten Schritt sollten literaturbekannte Katalysatorsysteme und Versuchsbedingungen nachgestellt werden, um diese objektiv zu bewerten und die entsprechenden Aktivkomponenten gegebenenfalls in AMM einzubauen.

2.5.1 Nachstellungen von literaturbekannten Katalysatorsystemen

Ein von der I. G. Farben beschriebener heterogener Katalysator, der eine Selektivität (75%, ohne Angabe von Ausbeute und Umsatz) bezüglich der Phenolbildung zeigt, besteht aus Wolframsäure, die mit einer Ammoniumchromat lösung getränkt und anschließend bei 750°C kalziniert wird. Dieser Katalysator wurde entsprechend der Patentliteratur^[69] nachgestellt und in der Gasphasenoxidation eingesetzt. Es konnte keine Phenolbildung beobachtet werden. Auch eine Variation der Versuchsparameter, wie z. B. der Zusatz von Wasser zum Eduktgemisch, Druckversuche oder der Einsatz eines AMM-Katalysators mit dem gleichen Verhältnis der Aktivkomponenten (AMM - $W_{4,5}Cr_{2,5}Si$) brachte keine Verbesserung.

Nach einem Patent der Sun Oil Company wurde ein Katalysator eingesetzt, der durch Verreiben von Kohlenstoff mit Bleichlorid hergestellt wird^[71]. Da in der Patentschrift weder Angaben zu Ausbeuten noch zu Selektivitäten gemacht werden und der Katalysator in entsprechenden Versuchen keinerlei Phenol bildete, wurden keine weiteren Versuche mit diesem System durchgeführt.

In zwei Literaturstellen beschreiben Fukushi et al. einen Katalysator, der durch Imprägnierung eines Siliciumdioxidträgers mit Tellursäure hergestellt wird^[73,74] (5 mol% H_6TeO_6 auf SiO_2). Da in beiden Zitaten widersprüchliche Angaben bezüglich der erhaltenen Ausbeuten und Selektivitäten gemacht werden, sollten die Versuche nachgestellt werden. Die Phenol ausbeute betrug bei Selektivitäten unter 5% 0,03 mol%. Damit konnten die Ergebnisse der Veröffentlichung, ab er nicht die der Patentschrift

reproduziert werden. Ein analoger AMM- Te_5Si zeigte keinerlei Aktivität bezüglich der Phenolbildung.

Ein sehr vielversprechendes System wurde von der Firma Mitsui Toatsu Chem. Inc. angemeldet^[72]. Der beschriebene Katalysator besteht aus 38 mol% Eisenoxid und 62 mol% Kupferphosphat und wird vor der Reaktion bei 550°C kalziniert. Mit diesem System werden bei Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch Phenol Ausbeuten von maximal 5,1 mol% bei Selektivitäten von 69% erreicht. Die entsprechende Nachstellung der Patentversuche ergab im Strömungsrohrreaktor unter stationären Bedingungen bei 500°C eine Phenol Ausbeute von 0,6 mol% bei einer Selektivität von ca. 8%. Da die beobachteten Ergebnisse erheblich von den im Patent beschriebenen abweichen, wurde in einem Langzeitversuch untersucht, ob mit dem Katalysator erst nach einer längeren Induktionsperiode die angegebenen Selektivitäten und Ausbeuten erreicht werden. Die Ergebnisse des Versuches sind in Abb. 2.21 dargestellt. Auch nach einer Reaktionszeit von über 60 Stunden konnte keine Erhöhung der Ausbeute und der Selektivität, deren Werte in diesem Zeitraum nur geringfügig schwanken, festgestellt werden. Analoge Versuche mit diesem Katalysatorsystem wurden von U. Notheis bei der Bayer AG im Rahmen des BMBF-Projektes O3 D 0064 9 durchgeführt und führten zu ähnlichen Ausbeuten und Selektivitäten. Die Patentangaben sind dementsprechend kritisch zu betrachten. Durch Verwendung von AMM-Katalysatoren mit gleichem Eisen/Kupfer/Phosphor-Verhältnis konnte keine Verbesserung der Ergebnisse erzielt werden.

Um zu überprüfen, inwieweit eventuell gebildetes Phenol auf der Katalysatoroberfläche zu Kohlendioxid abgebaut wird, wurden – ebenfalls von U. Notheis – Versuche zur Phenolzerersetzung am oben beschriebenen Katalysator durchgeführt, indem dem Eduktgemisch eine bestimmte Menge Phenol zugesetzt und dieses am Reaktorausgang quantifiziert wurde. Das Phenol/Sauerstoff-Verhältnis betrug bei diesen Versuchen 0,2. Aus wird ersichtlich, daß bei einer Reaktionstemperatur von 450°C je nach Verweilzeit bis zu 80% des zugesetzten Phenols am Katalysator zu Kohlendioxid zersetzt werden. Dabei sinkt der Phenolgehalt mit steigender Verweilzeit. Diese Versuche sprechen dafür, daß ein Teil des in Gasphasenoxidationen von Benzol mit Sauerstoff gebildeten Phenols direkt auf der Katalysatoroberfläche zu Kohlendioxid weiteroxidiert wird.

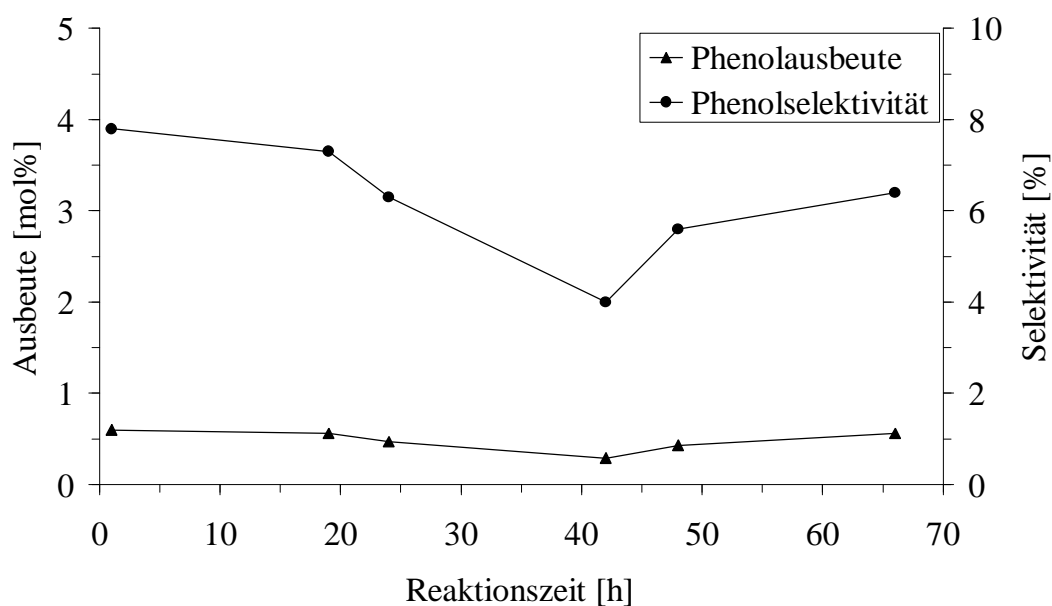


Abb. 2.21: Abhängigkeit der Phenolausbeute und –selektivität von der Reaktionszeit in einem Langzeitversuch mit einem Eisenoxid/Kupferphosphat -Katalysator.

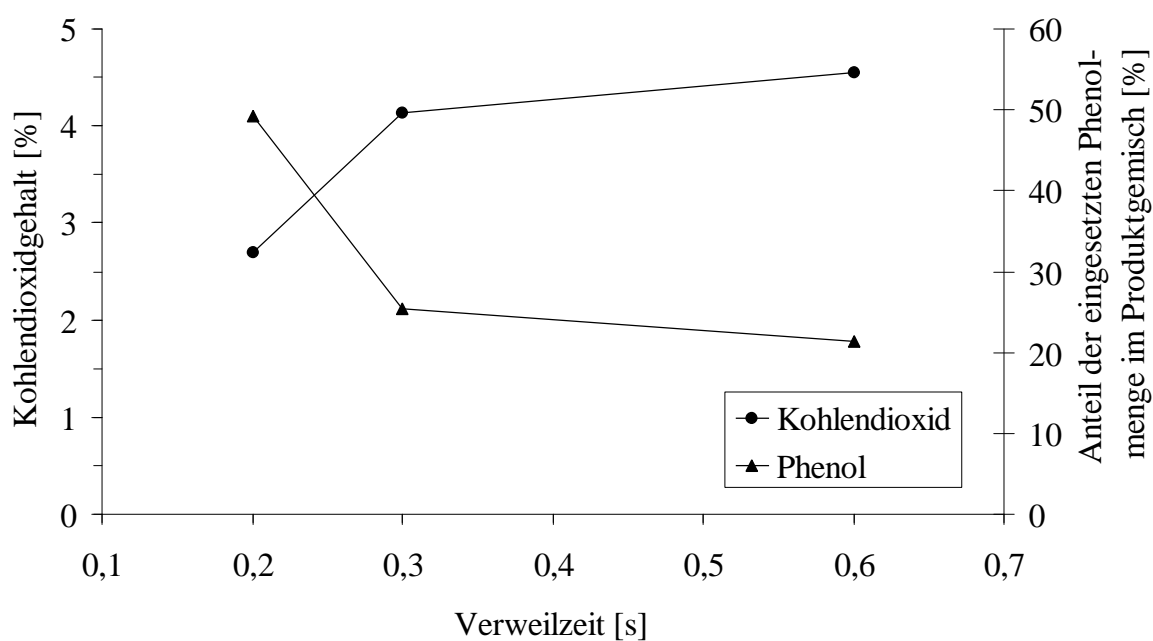


Abb. 2.22: Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Verweilzeit am Eisenoxid/Kupferphosphat-Katalysator bei einer Temperatur von 450°C.

2.5.2 Katalysatorvorversuche

Die Katalysatorvorversuche wurden unter stationären Bedingungen im Strömungsrohr durchgeführt. Bei allen Untersuchungen unter Normaldruck wurde ein Temperaturprogramm von 250 bis 550°C in 50°C -Schritten durchlaufen. Die Reaktionsprodukte wurden analog zu den Autoxidationsversuchen am Reaktorende auskondensiert und gaschromatographisch analysiert. In den Standardreaktionen wurden jeweils 100 mg Katalysator (Kugelmühlenfraktion: Partikelgrößen 1 -5 µm) mit 900 mg Inertmaterial (Quarzsand) verdünnt, um zu hohe Druckverluste im Katalysatorbett zu vermeiden. Durch Blindversuche unter den Standardbedingungen von 1 bar Druck, einem Benzol/Sauerstoff-Verhältnis von 2 und einer hydrodynamischen Verweilzeit von 0,3 s (bei 500°C) im Katalysatorbett wurde ein Einfluß des Inertmaterials und der Quarzglaswolle, mit der die Katalysatorschüttung im Reaktor fixiert wurde, auf die Reaktion ausgeschlossen.

Die Matrixmaterialien Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid und Aluminiumoxid zeigten erst bei höheren Temperaturen (ab ca. 400°C bei Normaldruck) eine leichte Aktivität, bildeten aber ausschließlich Kohlendioxid.

Neben den AMM und den Mischoxiden auf Basis von Vanadiumoxid wurden auch andere Oxidationskatalysatoren eingesetzt, wie z. B. Vanadiumphosphatkatalysatoren, die technisch in der Butanoxidation zu Maleinsäureanhydrid eingesetzt werden. Zusätzlich wurden verschiedene technische (Ethylenoxid katalysatoren) und AMM-Silberkatalysatoren untersucht. In Tab. 2.6 sind die Ergebnisse der ersten Vorversuchsreihe bei Normaldruck dargestellt. An allen Katalysatoren wird bevorzugt Kohlendioxid gebildet. Mit einigen vanadiumhaltigen Katalysatoren wurden Spuren von Trihydroxyverbindungen gebildet und am AMM -V₃Si 0,27 mol% Phenol. Alle anderen untersuchten Katalysatoren bildeten nur Kohlendioxid (für diese Katalysatoren wurde in der Tabelle die Kohlendioxidausbeute bei der niedrigsten Temperatur angegeben), wobei die Edelmetallkatalysatoren die höchsten Aktivitäten zeigten.

Tab. 2.6: Ergebnisse der Katalysatorvorversuche im katalytischen Festbettreaktor bei Normaldruck.

Katalysator	Aktivitäts- beginn [°C]	Reaktions- temperatur [°C]	Ausbeute bei Reaktionstemperatur			
			Phenol [mol%]	Dihydroxy- verbindungen [mol%]	Trihydroxy- verbindungen [mol%]	Kohlen- dioxid [mol%]
AMM-V ₃ Si	400	550	0,27	0,00	0,00	2,87
AMM-Cr ₃ Ti	350	350	0,00	0,00	0,00	0,42
AMM-Cr ₃ Si	350	350	0,00	0,00	0,00	0,35
AMM-Mn ₃ Ti	400	400	0,00	0,00	0,00	0,15
AMM-Mn ₃ Si	500	500	0,00	0,00	0,00	0,21
AMM-Fe ₃ Ti	400	400	0,00	0,00	0,00	1,67
AMM-Cu ₃ Ti	300	300	0,00	0,00	0,00	0,23
AMM-Cu ₄ Si	400	400	0,00	0,00	0,00	0,15
AMM-Ag ₂ Ti	400	400	0,00	0,00	0,00	0,22
AMM-Au ₁ Ti	350	350	0,00	0,00	0,00	0,31
AMM-Pd ₃ Si	250	250	0,00	0,00	0,00	3,60
AMM-Pt ₁ Si	250	250	0,00	0,00	0,00	2,08
V ₂ O ₅	400	400	0,00	0,00	0,26	0,32
VPO ^I	450	500	0,00	0,00	0,27	1,48
Pd/VPO ^{II}	400	400	0,00	0,00	0,00	0,27
Pt/VPO ^{III}	400	400	0,00	0,00	0,00	0,56
Ag/Al ₂ O ₃ ^{IV}	250	250	0,00	0,00	0,00	2,00
Ag/Al ₂ O ₃ ^V	250	250	0,00	0,00	0,00	1,50
AMM-Mo ₁₀ V	350	400	0,00	0,00	0,33	2,10
AMM-P ₁₀ V	450	500	0,00	0,00	0,11	0,62
AMM-Fe ₁₀ V	300	300	0,00	0,00	0,00	0,12
AMM-Ag ₃ ^{Me} Si ₅₀ Si	350	350	0,00	0,00	0,00	0,12
AMM-Pd ₃ ^{Me} Si ₅₀ Si	200	200	0,00	0,00	0,00	0,19

^I Vanadiumphosphatkatalysator, zur Verfügung gestellt von S. Heß, Universität Erlangen Nürnberg^{II} VPO-Katalysator, mit 0,5 Gew.% Pd imprägniert, s. Abschnitt 3.1^{III} VPO-Katalysator, mit 0,5 Gew.% Pd imprägniert, s. Abschnitt 3.1^{IV} Tränkkatalysator, s. Abschnitt 3.1^V Patentkatalysator, US 4859786

Aufgrund der hohen Aktivität bei niedrigen Temperaturen wurden auch hydrophobe, methylgruppenhaltige AMM-Katalysatoren mit Silber und Palladium als aktive Komponenten hergestellt und unter Standardbedingungen eingesetzt. Diese Versuche konnten nur bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, da unter den Reaktionsbedingungen die Oberflächenmethylgruppen ab einer Temperatur von 350°C oxidiert werden. Ein Einfluß der Oberflächenpolarität auf die Benzoloxidation konnte nicht festgestellt werden.

Da die vanadiumhaltigen Katalysatoren neben Kohlendioxid auch Produkte der selektiven Oxidation bildeten, wurden diese eingehender untersucht. Um den Einfluß des Druckes auf die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Benzol mit Luftsauerstoff zu untersuchen, wurden Druckversuche bei 5 bar durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2.7 dargestellt. Bis auf den platinhaltigen Vanadiumphosphatkatalysator, der Spuren von Phenol bildete, entstand bei allen anderen Katalysatoren nur Kohlendioxid und keine Produkte der selektiven Oxidation. Ein Druck von 5 bar wirkte sich also negativ aus und favorisierte die Totaloxidation.

Tab. 2.7: Ergebnisse der Katalysatorvorversuche im katalytischen Festbettreaktor bei einem Druck von 5 bar.

Katalysator	Aktivitäts- beginn [°C]	Reaktions- temperatur [°C]	Ausbeute bei Reaktionstemperatur			
			Phenol [mol%]	Dihydroxy- verbindungen [mol%]	Trihydroxy- verbindungen [mol%]	Kohlen- dioxid [mol%]
AMM-V ₃ Si	350	350	0,00	0,00	0,00	0,10
V ₂ O ₅	350	350	0,00	0,00	0,00	0,25
VPO ^I	350	350	0,00	0,00	0,00	0,24
Pd/VPO ^{II}	300	300	0,00	0,00	0,00	0,35
Pt/VPO ^{III}	350	500	0,06	0,00	0,00	0,21
Mo ₁₀ V	300	300	0,00	0,00	0,00	0,12

^I Vanadiumphosphatkatalysator, zur Verfügung gestellt von S. Heß, Universität Erlangen Nürnberg

^{II} VPO-Katalysator, mit 0,5 Gew.% Pd imprägniert, s. Abschnitt 3.1

^{III} VPO-Katalysator, mit 0,5 Gew.% Pd imprägniert, s. Abschnitt 3.1

2.5.3 Optimierung des Katalysators AMM-V₃Si und Variation der Versuchsparameter

Da mit dem Katalysator AMM-V₃Si in den Vorversuchen unter Normaldruck die höchsten Phenolausbeuten (0,27 mol%) erhalten wurden, sollte die Katalysator-zusammensetzung variiert und optimiert werden.

Der Einfluß des Matrixmaterials wurde durch die Herstellung und den Einsatz der AMM-Katalysatoren V₃Ti, V₅Al und V₅Zr untersucht. Unter den Standardbedingungen konnten mit diesen Katalysatoren keine Produkte der selektiven Oxidation von Benzol erhalten werden (s. Tab. 2.8). Einziges Reaktionsprodukt war Kohlendioxid. Die Aktivität der Katalysatoren nahm vom AMM-V₅Al über den AMM-V₅Zr zum AMM-V₃Ti zu. Durch Imprägnierung mit Phosphorsäure wurden am AMM-V₃Ti bei höheren Temperaturen nur Spuren von Phenol (0,02 mol%) gebildet. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden keine weiteren Versuche mit den Vanadiumkatalysatoren auf der Basis von Titandioxid, Zirkoniumdioxid und Aluminiumoxid durchgeführt.

In technisch eingesetzten vanadiumhaltigen Oxidationskatalysatoren werden häufig Molybdän, Wolfram und Phosphor als weitere oxidische Hauptbestandteile eingebaut^[82]. Aus diesem Grund wurden ternäre Vanadium mischoxidkatalysatoren mit Siliciumdioxid als Matrixmaterial untersucht. Daneben wurden auch mit Cäsium dotierte AMM-V₃Si eingesetzt, da Cäsium in Oxidationskatalysatoren oft als Promotor oder Stabilisator dient und Katalysatoren in geringen Mengen zugesetzt wird^[170]. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tab. 2.8 dargestellt. Die Cäsiumdotierung des AMM-V₃Si hatte nur einen geringen Einfluß auf die Gasphasenoxidation von Benzol mit Luftsauerstoff. Die Ergebnisse unterscheiden sich kaum von denen, die mit dem undotierten Katalysator erhalten wurden. Durch den Einbau von Molybdän und Wolfram änderte sich das Reaktionsverhalten der Katalysatoren. Während am Katalysator AMM-V₃Mo_{1,5}Si ausschließlich Kohlendioxid gebildet wurde, wurde die Phenolausbeute am AMM-V₃W_{1,5}Si im Vergleich zum reinen AMM-V₃Si auf 0,35 mol% geringfügig erhöht.

Das Matrixmaterial hat einen großen Einfluß auf die Selektivität in Gasphasenoxidationen. Von entscheidender Bedeutung kann dabei auch die

Porenstruktur und die Oberfläche sein. So besteht das Trägermaterial technisch eingesetzter Silberkatalysatoren für die Produktion von Ethylenoxid aus α -Aluminiumoxid, das eine Oberfläche von maximal $2 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzt. Die Selektivität bezüglich des Ethylenoxids sinkt dabei mit steigender Oberfläche, da die Oxidationsprodukte nur langsam aus kleinen Poren des Katalysators diffundieren und damit leicht zu Kohlendioxid weiteroxidiert werden können ^[3].

Tab. 2.8: Ergebnisse der Katalysatorversuche im katalytischen Festbettreaktor – Vergleich verschiedener Vanadiumkatalysatoren.

Katalysator	Aktivitäts- beginn	Reaktions- temperatur	Ausbeute bei Reaktionstemperatur			
			Phenol	Dihydroxy- verbindungen	Trihydroxy- verbindungen	Kohlen- dioxid
AMM-	[°C]	[°C]	[mol%]	[mol%]	[mol%]	[mol%]
V ₃ Si	400	550	0,27	0,00	0,00	2,87
V ₃ Ti	350	350	0,00	0,00	0,00	0,42
V ₃ Al	450	450	0,00	0,00	0,00	0,25
V ₃ Zr	400	400	0,00	0,00	0,00	0,17
V ₃ Ti/P	450	500	0,02	0,00	0,00	0,33
V ₃ Mo _{1,5} Si	400	400	0,00	0,00	0,00	0,37
V ₃ W _{1,5} Si	400	550	0,35	0,00	0,00	3,00
V ₃ Si/Cs	400	550	0,26	0,00	0,00	3,20

Um die Oberfläche zu verringern wurde der Katalysator AMM -V₃Si bei 1000°C kalziniert. Nach der Kalzinierung war die Porenstruktur vollständig zusammengebrochen und die BET -Oberfläche betrug weniger als $1 \text{ m}^2/\text{g}$ (nach Kalzinierung bei 250°C: $661 \text{ m}^2/\text{g}$). Dieser Katalysator wurde dann in den Oxidationsreaktionen eingesetzt. In diesen Versuchen betrug die Phenol ausbeute maximal 0,08 mol% und die Selektivität 4,5%. Ein Grund für die niedrige Phenol ausbeute könnte eine geringere Anzahl an zugänglichen aktiven Vanadiumzentren im gesinterten Katalysator sein. Da aber gleichzeitig auch die Selektivität im Vergleich zu den Versuchen mit dem AMM -V₃Si geringer war (4,5%

gegenüber 9,2%) konnte kein positiver Einfluß der geringen Oberfläche auf die Reaktion festgestellt werden (dabei ist zu beachten, daß auch die Struktur der aktiven Zentren bei einer Kalzinierung bei 1000°C geändert werden kann, was aber nicht weiter untersucht wurde).

Durch Einsatz vanadiumhaltiger Silicalite (VS -1, mikroporöser Zeolith) und MCM-41-Materialien (V_2 MCM-41, mesoporös) wurde der Einfluß der Porenstruktur auf die Reaktion untersucht. In beiden Materialien, wie auch im AMM - V_3Si , ist die aktive Vanadiumspezies homogen und domänenfrei in das Matrixmaterial eingebaut. In allen Fällen ist die aktive Vanadiumspezies vierfach koordiniert und besitzt eine Vanadium - Sauerstoff-Doppelbindung^[171,172]. Unterschiede im Reaktionsverhalten können damit auf die unterschiedlichen Porenstrukturen zurückgeführt werden. Im Vergleich zum AMM- V_3Si konnte mit dem V_2 MCM-41 eine Phenolausbeute von 0,02 mol% bei einer Selektivität von 1,0% erreicht werden, während am VS -1 ausschließlich Kohlendioxid gebildet wurde. Die besten Ergebnisse wurden somit mit dem amorphen AMM - V_3Si erhalten.

Der Einfluß der Versuchsparmeter Temperatur, Verweilzeit und Eduktgas -zusammensetzung auf die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion von Benzol mit Luftsauerstoff wurde am Katalysator AMM- V_3Si untersucht.

Die Oxidation von Benzol zu Kohlendioxid begann bei einer Temperatur von 400°C. Die Phenolbildung setzte erst bei 450°C ein. Bei der höchsten untersuchten Temperatur von 550°C war die Phenolausbeute maximal und betrug 0,27 mol% bei einer Selektivität von 9,2%.

Der Einfluß der Verweilzeit auf die Phenolselektivität und -ausbeute ist in Abb. 2.23 dargestellt. Mit steigender Verweilzeit stiegen auch die Phenolausbeute und -selektivität an. Die Maxima der beiden Meßgrößen konnten nicht bestimmt werden, da Versuche mit höheren Verweilzeiten aufgrund der Reaktorgeometrie (Länge der Reaktionszone) und der Auslegung der Massendurchflußregler nicht durchgeführt werden konnten.

Durch die Variation der Eduktgaszusammensetzung wurde ein Optimum des Benzol/Sauerstoff-Verhältnisses von 2 gefunden. Eine weitere Erhöhung des

Sauerstoffanteils führte zu einer Verringerung der Phenolausbeute und der –selektivität. Der in der Literatur beschriebene Einfluß von Methanol^[76] (als Promotor) und von Wasser^[72] (um die Desorption von Phenol zu erleichtern) auf die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Benzol mit Sauerstoff wurde untersucht.

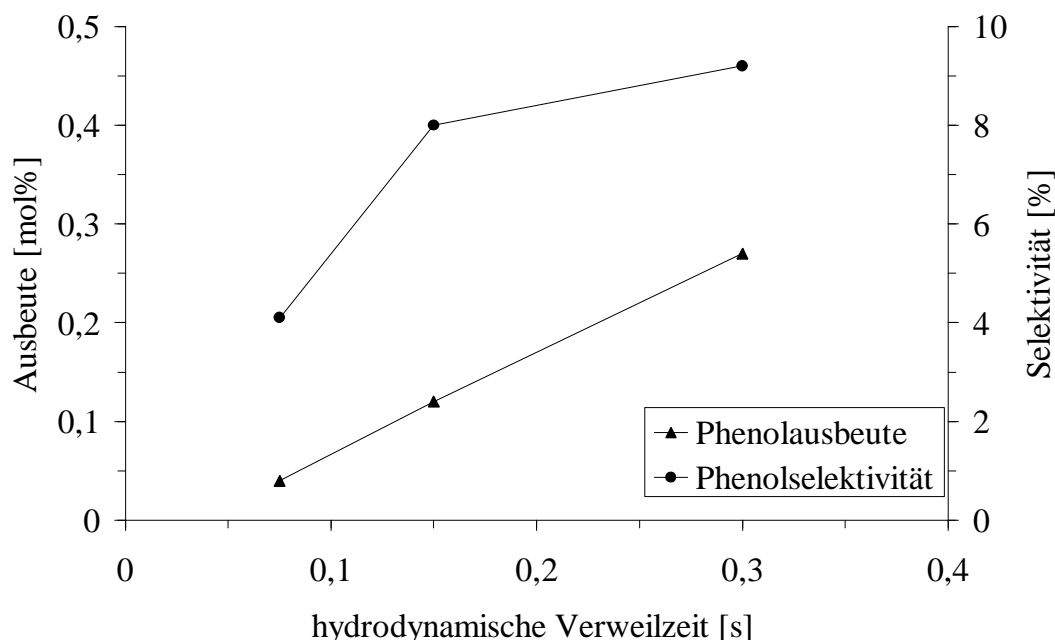


Abb. 2.23: Phenolausbeute und -selektivität in Abhängigkeit von der hydrodynamischen Verweilzeit am AMM -V₃Si bei 550°C.

In Versuchen, die mit einem dreifachen molaren Überschuß Wasser bezogen auf das eingesetzte Benzol durchgeführt wurden, konnte keine Phenolbildung festgestellt werden. Der Zusatz von 0,5 mol Methanol (auf 1 mol Benzol) senkte die Reaktionstemperatur. Eine Kohlendioxid - und Phenolbildung konnte schon ab 350°C beobachtet werden, das Maximum der Phenolausbeute lag bei 0,2 mol%.

Alle bisher beobachteten Phenolausbeuten und –selektivitäten waren zu gering, um eine weitere Optimierung des AMM-V₃Si zu rechtfertigen. Die geringe Phenolbildung und die hohen Kohlendioxidausbeuten deuten darauf hin, daß im ersten Schritt der Oxidation zwar Phenol gebildet wird, dieses aber direkt zum Totaloxidaionsprodukt weiteroxidiert wird. Ein Grund dafür könnte eine stärkere Adsorption des Phenols gegenüber Kohlendioxid und Benzol auf der Katalysatoroberfläche sein. Insgesamt konnte aus Zeitgründen keine ausreichende Anzahl von Strömungsrohrversuchen gemacht werden, um alle Reaktionsparameter eingehend zu untersuchen.

2.5.4 Pulseexperimente am AMM-V₃Si

Durch eine Änderung der Reaktionsführung sollte überprüft werden, ob es möglich ist, die Phenolbildung am AMM-V₃Si unter Verwendung von Gittersauerstoff (d.h. Ausschluß von Gasphasensauerstoff) zu favorisieren. Dazu wurde eine Pulsanlage aufgebaut, deren Fließbild in Abb. 2.24 gezeigt ist.

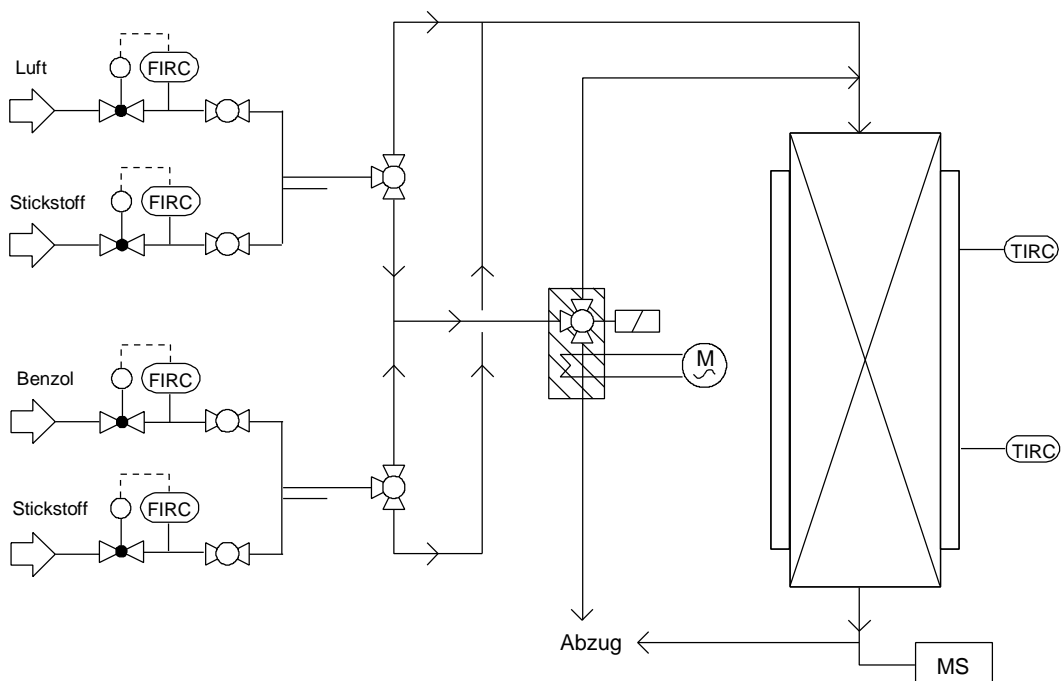


Abb. 2.24: Fließbild der Pulsanlage.

Mit Hilfe des Dreiwegmagnetventils war es möglich, kurze (minimal 1 s) Benzol oder Luftpulse mit definierten Stoffmengen über den im Reaktor befindlichen Katalysator zu leiten. Die entstandenen Reaktionsprodukte wurden mit Hilfe eines Quadrupol-Massenspektrometers mit beheizter Kapillare detektiert. Die Untersuchungen am Katalysator wurden auf drei unterschiedliche Weisen durchgeführt:

- Der Katalysator wurde mit Sauerstoff beladen und anschließend wurden im Inertgasstrom Benzolpulse in den Reaktor geleitet.
- Luft wurde kontinuierlich durch den Reaktor geleitet und gleichzeitig wurden Benzolpulse über den Katalysator gegeben.
- Benzol wurde im Inertgasstrom kontinuierlich durch den Reaktor geleitet und gleichzeitig wurden Luftpulse über den Katalysator gegeben.

In den ersten Versuchen wurden 100 mg Katalysator entsprechend den Standardversuchen mit Quarzsand verdünnt und bei 500°C untersucht. Kleine Benzolpulse konnten so allerdings nicht detektiert werden, da der Ionenstrom bedingt durch die breite Verweilzeitverteilung in der Katalysatorschüttung über einen längeren Zeitraum fast unmerklich anstieg. Deshalb wurden die weiteren Untersuchungen am unverdünnten Katalysator durchgeführt.

Im ersten Experiment (a) wurde der Katalysator bei 500°C mit Sauerstoff beladen und anschließend wurden im Inertgasstrom Benzolpulse zugegeben. Die pro Puls zugegebene Anzahl der Benzolmoleküle betrug ein Zehntel der theoretischen Anzahl der aktiven Vanadiumzentren. Die Ergebnisse sind in Abb. 2.25 dargestellt. Es konnte weder Phenol- noch Kohlendioxidbildung beobachtet werden. Obwohl keine Reaktionsprodukte detektiert werden konnten, konnte eine Beteiligung von Gittersauerstoff an der Oxidation nicht ausgeschlossen werden. Eventuell gebildetes Phenol könnte auf der Katalysatoroberfläche so stark adsorbiert gewesen sein, daß es unter den Reaktionsbedingungen nicht desorbierte. Außerdem könnte die Menge an gebildetem Phenol für eine massenspektrometrische Detektion zu gering gewesen sein.

Mit Hilfe der Abb. 2.25 können auch Aussagen über das Verweilzeitverhalten im Strömungsrohrreaktor gemacht werden. Dabei spiegelt der Benzolionenstrom als Antwortsignal auf den Benzolpuls von 1 s die breite Verweilzeitverteilung im Reaktor wieder. Auffällig ist, daß selbst nach 60 s der Ionenstrom noch nicht wieder auf den Anfangswert abgesunken ist. Diese starke Abweichung vom idealen Verhalten (Pfropfenströmung) kann einerseits auf das Strömungsverhalten im realen Strömungsrohr mit Schüttschicht und andererseits auf Adsorptions/Desorptions- und Diffusionsvorgänge in der porösen Katalysatorschüttung zurückgeführt werden.

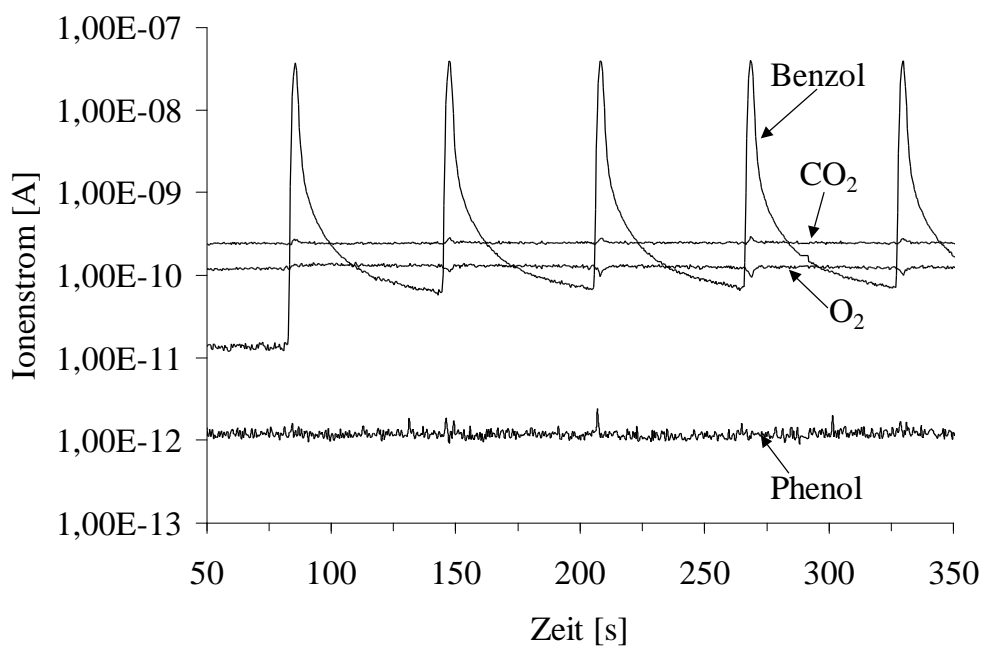


Abb. 2.25: Ionenströme der Masse/Ladungs-Verhältnisse 32 (O_2), 44(CO_2), 78 (Benzol) und 94 (Phenol) in Abhängigkeit von der Zeit bei der Pulsation von Benzol im Inertgasstrom am AMM- V_3Si .

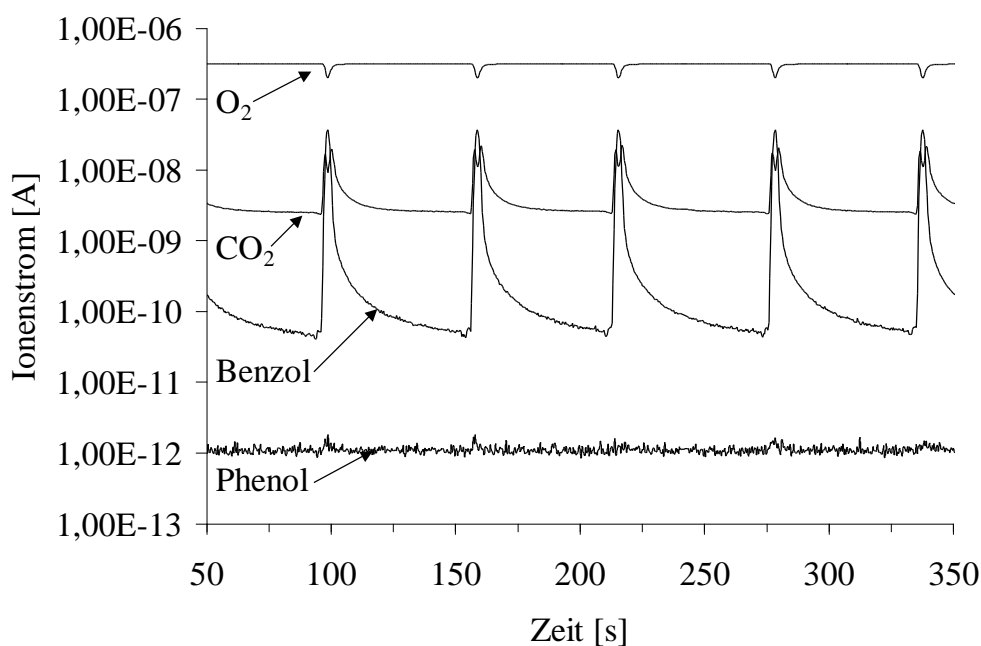


Abb. 2.26: Ionenströme der Masse/Ladungs-Verhältnisse 32 (O_2), 44(CO_2), 78 (Benzol) und 94 (Phenol) in Abhängigkeit von der Zeit bei der Pulsation von Benzol im Luftstrom am AMM- V_3Si .

In Abb. 2.26 sind die Ergebnisse der Benzolpulsation in den mit Luft durchströmten Reaktor (b) dargestellt. Während der Benzolpulse entstand Kohlendioxid und Gasphasensauerstoff wurde verbraucht. Die Bildung von Phenol konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden, da das Untergrundrauschen des Ionenstroms im Bereich von 10^{-12} A zu hoch war, um geringe Änderungen unterscheiden zu können.

Analoge Ergebnisse ergaben sich auch für die dritte Betriebsweise (c) der Pulsanlage. Die Anwesenheit von Gasphasensauerstoff war also notwendig, damit die Totaloxidation von Benzol bzw. des gebildeten Phenols ablaufen konnte.

2.5.5 Adsorptions/Desorptionsversuche am AMM-V₃Si

Um zu überprüfen, wie stark Phenol im Vergleich zu Benzol auf der Oberfläche des AMM-V₃Si adsorbiert, wurden entsprechende Desorptionsversuche durchgeführt. Dazu wurde der Katalysator im Strömungsrohrreaktor im Luftstrom bei 500°C ausgeheizt und im Inertgasstrom bei 300°C Benzol bzw. Phenol bis zur Sättigung adsorbiert. Die Desorption erfolgte dann ebenfalls im Inertgas durch Abfahren einer Temperaturrampe im Bereich von 300-550°C (25°C-Schritte, jeweils 5 min Haltezeit) und wurde mit Hilfe eines Quadrupol-Massenspektrometers am Reaktorausgang verfolgt. Die periodischen, wellenförmigen Schwankungen der Ionenströme sind dabei auf Meßartefakte und Temperaturschwankungen im Reaktor zurückzuführen.

Die Ergebnisse der Benzol- und Phenoldesorption sind in Abb. 2.27 und Abb. 2.28 dargestellt. Die kleineren Schwankungen im Ionenstrom sind auf Temperaturschwankungen im Reaktor zurückzuführen. Während bei der Benzoldesorption ein Anstieg des Ionenstroms ab einer Temperatur von 450°C zu beobachten war, wurde Phenol erst ab 500°C desorbiert. Daraus kann geschlossen werden, daß bei der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation unter Standardbedingungen gebildetes Phenol nicht durch Benzol von der Katalysatoroberfläche verdrängt werden kann und so einem erneuten Angriff von Sauerstoff ausgeliefert ist, der dann zur beobachteten Totaloxidation führt.

Um den Einfluß von Sauerstoff zu untersuchen, wurden analoge Desorptionsversuche mit Phenol im Luftstrom durchgeführt. Während im Inertgasstrom ein Anstieg des Ionenstroms von Phenol zu beobachten war, blieb er beim Durchfahren der Temperaturrampe im Luftstrom konstant (Abb. 2.29). Ab 350-400°C wurde eine Kohlendioxidbildung beobachtet. Das auf dem Katalysator adsorbierte Phenol wird also weit unterhalb seiner Desorptionstemperatur (500°C) zu Kohlendioxid oxidiert, d.h. selbst wenn am Katalysator größere Mengen Phenol gebildet werden, wird der größte Teil sofort weiteroxidiert. Das erklärt auch, warum bei allen Versuchen die höchsten Phenolausbeuten erst ab einer Temperatur von 500°C nachgewiesen wurden (vgl. Kapitel 2.5.2 und 2.5.3), obwohl die Benzoloxidation schon bei niedrigen Temperaturen begann.

In einem weiteren Versuch wurde der Einfluß von Wasser auf die Desorption im Inertgasstrom untersucht (Abb. 2.30). Dazu wurde während der Desorption ein Wasser/Stickstoff-Gemisch über den Katalysator geleitet. Im Gegensatz zu dem Versuch ohne Wasser beginnt die Desorption hier schon bei einer Temperatur von 450°C. Allerdings liegt auch diese Temperatur noch zu hoch, um die Totaloxidation, die schon bei 350-400°C beginnt, zu verhindern.

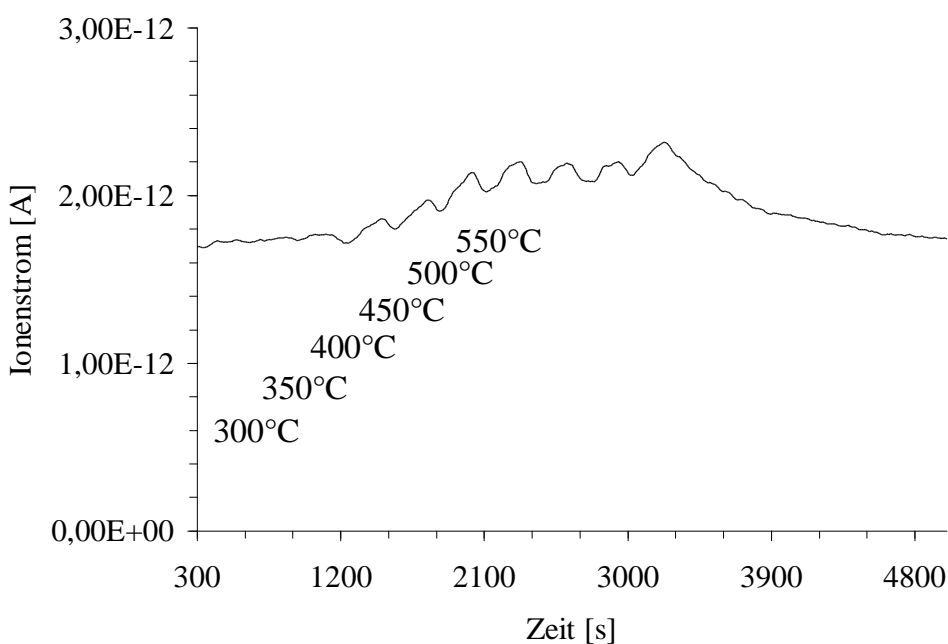


Abb. 2.27: Benzolionenstrom (Masse/Ladungs-Verhältnis = 78) in Abhängigkeit von der Zeit bzw. der Temperatur bei der Benzoldesorption im Stickstoffstrom.

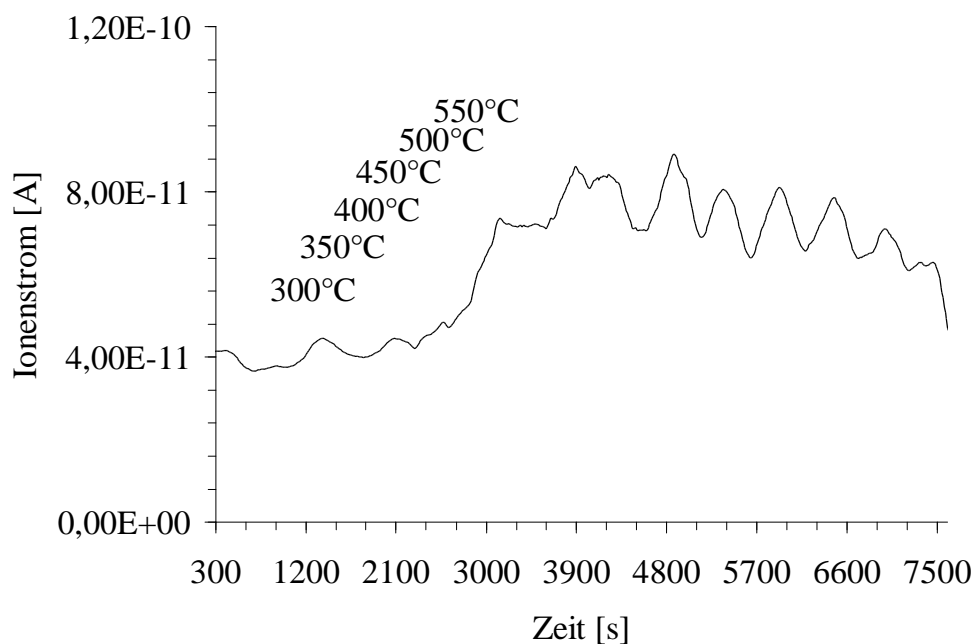


Abb. 2.28: Phenolionenstrom (Masse/Ladungs-Verhältnis = 94) in Abhängigkeit von der Zeit bzw. der Temperatur bei der Phenoldesorption im Stickstoffstrom.

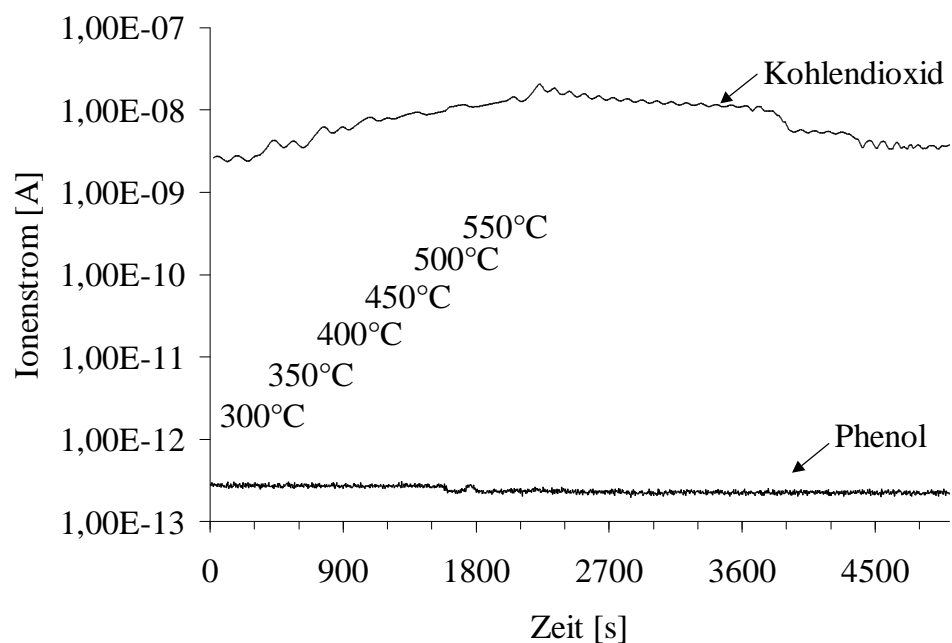


Abb. 2.29: Kohlendioxid - (Masse/Ladungs-Verhältnis = 44) und Phenolionenstrom (Masse/Ladungs-Verhältnis = 94) in Abhängigkeit von der Zeit bzw. der Temperatur bei der Phenoldesorption im Luftstrom.

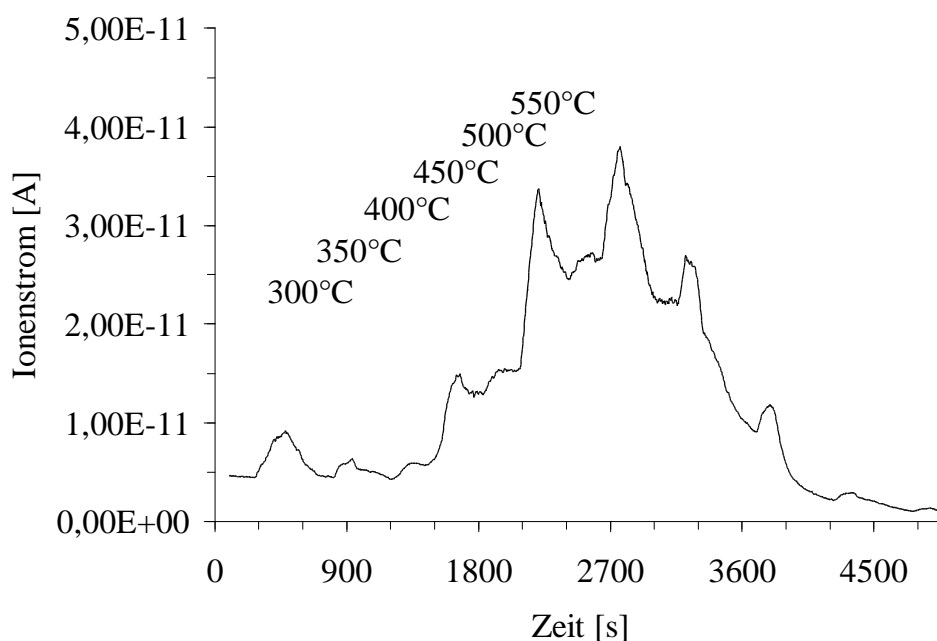


Abb. 2.30: Phenolionenstrom (Masse/Ladungs -Verhältnis = 94) in Abhängigkeit von der Zeit bzw. der Temperatur bei der Phenoldesorption im Wasser/Stickstoff-Strom.

2.6 Gasphasenoxidation im kombinatorischen Maßstab

Aufgrund des hohen Zeitaufwandes der im vorherigen Kapitel beschriebenen Versuche konnten nicht alle Aspekte mit konventionellen Methoden eingehend untersucht werden. So konnte maximal ein Katalysator pro Tag in Strömungsrohrversuchen eingesetzt werden. Um den Durchsatz zu erhöhen, wurde die Synthese der Katalysatoren miniaturisiert und vollautomatisch mit Hilfe eines Pipettierroboters durchgeführt (s. Kapitel 2.2). Um die hergestellten Materialien auf katalytische Aktivitäten testen zu können, sollte eine Hochdurchsatzmethode entwickelt werden, die es erlaubt, sowohl Aussagen über Aktivitäten, als auch über Selektivitäten bezüglich der Zielprodukte zu machen. Als Analysemethode wurde die Massenspektrometrie gewählt, da sie nur geringe Probenmengen erfordert und alle Produkte identifiziert und bei entsprechender Kalibrierung auch quantifiziert werden können. Daneben ist die

Ansprechzeit gering, so daß die Reaktionszeiten pro Bibliothekspunkt klein sein können.

2.6.1 Allgemeiner Versuchsaufbau

In Abb. 2.31 ist schematisch der Versuchsaufbau wiedergegeben.

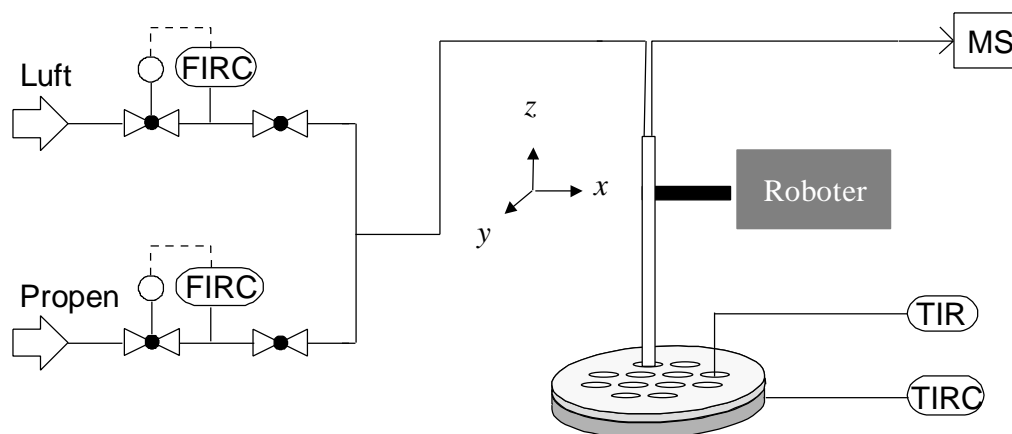


Abb. 2.31: Schematische Aufbauskinne zur orts aufgelösten Messung der Massenspektren auf einer Katalysatorbibliothek durch Steuerung des Kapillarbündels mit einem Syntheseroboter.

Damit die Reaktion auf den einzelnen Bibliothekspunkten durchgeführt werden konnte, mußte die Dosierung der Reaktanden und die Produktabführung über entsprechend dünne Kapillaren erfolgen. Diese wurden dann in einer umgebenden Kapillaren gebündelt (Kapillarbündel). Das Kapillarbündel (Abb. 2.32; Länge 15 cm) bestand aus einer äußeren Stahlkapillare (2 mm Außen-, 1,5 mm Innendurchmesser), in deren Inneren sich zwei Stahlkapillaren (Außendurchmesser: 0,7 mm, Innendurchmesser: 0,4 mm) und die MS-Kapillare (Quarzkapillare, Außendurchmesser 0,3 mm) befanden. Für die Untersuchungen wurde eine der innenliegenden Kapillaren als Reaktionsgaseinlaß, die andere als Führung für die MS-Kapillare genutzt. Das verwendete Massenspektrometer war ein kommerzielles Gasanalysengerät (Pfeiffer/Balzers), das über eine 2 m lange Quarz-Kapillare (Innendurchmesser 75 µm) kontinuierlich Proben zog. In Abb. 2.32 ist der schematische Aufbau des Reaktors während einer Messung an einem Katalysator gezeigt. Die Versuche konnten unter Laborbedingungen, ohne Verwendung einer Inertgasatmosphäre, direkt auf der

Katalysatorbibliothek durchgeführt werden. Die Luft im Reaktionsraum über den Katalysatoren wurde durch das Kapillarbündel und das Eduktgas verdrängt. Das Produktgemisch verließ die Katalysatorbibliothek durch den Zwischenraum zwischen dem Kapillarbündel und den Lochwänden der Bibliothek. Die Materialbibliothek wurde über eine elektrische Heizplatte von unten beheizt. Die Temperaturabstrahlung über dem Trägermaterial der Bibliothek wurde über eine Keramikmaske minimiert. Diese lag auf der Bibliothek, ließ aber die einzelnen Bibliothekspunkte infolge der identischen Lochmaskenanordnung frei. Gleichzeitig vergrößerte diese Keramikmaske (Lochdurchmesser 2,4 mm) den Reaktionsraum über dem Katalysator. Durch diese Anordnung wurde die Bibliothek in ein Array von Mikroreaktoren einfachster Bauart umgewandelt, in denen Aktivität und Selektivität der einzelnen Komponenten (Katalysatoren) sehr einfach und schnell überprüft werden konnten. Die genaue Dosierung der Reaktanden erfolgte durch elektronische Massendurchflußregler. Dadurch ließen sich sehr geringe Eduktströme ($>100 \mu\text{L}/\text{min}$) einstellen. Die über die Kapillarezugänge zugeführten Reaktionsedukte gelangten jeweils nur zu einem Punkt der Bibliothek. Um die Ortsinformation über die Materialbibliothek, die im Bibliothekssyntheseprogramm des Roboters bereits vorhanden war, nutzen zu können, wurde die Pipettiernadel des verwendeten kommerziellen Pipettierroboters (Ortsauflösung in xyz-Richtung: 0,1 mm) durch das Kapillarbündel ausgetauscht. Dadurch konnte die gesamte Bibliothek für die katalytische Testreaktion vollautomatisch abgefahren werden (Abb. 2.33). Die Edukte wurden über flexible Polypropylenschläuche mit einem Innendurchmesser von 2 mm in das Kapillarbündel dosiert, um die Beweglichkeit des Roboters nicht zu beeinträchtigen. Über die MS-Kapillare konnte die Zusammensetzung des Produktgemisches kontinuierlich überwacht werden. Wahlweise wurde die Materialbibliothek komplett Punkt für Punkt oder nach einer gezielten Auswahl der Bibliothekskomponenten untersucht. Die MS-Spektren der Produkte wurden kontinuierlich aufgezeichnet und nach den Messungen manuell ausgewertet.

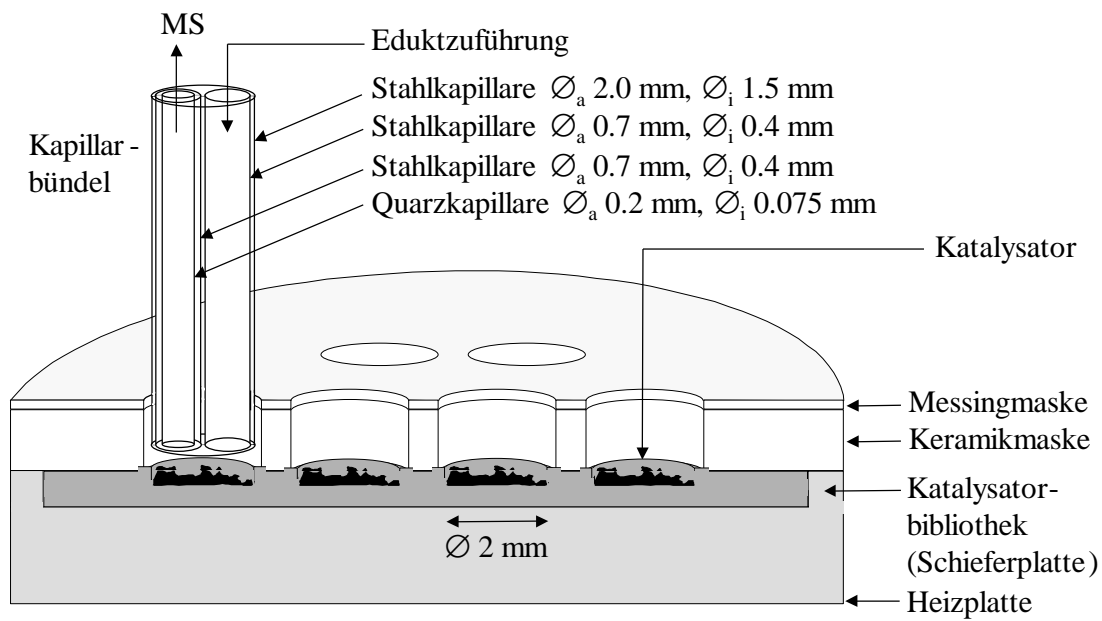


Abb. 2.32: Schematische Darstellung der Positionierung des Kapillarbündels über den Komponenten einer Bibliothek.

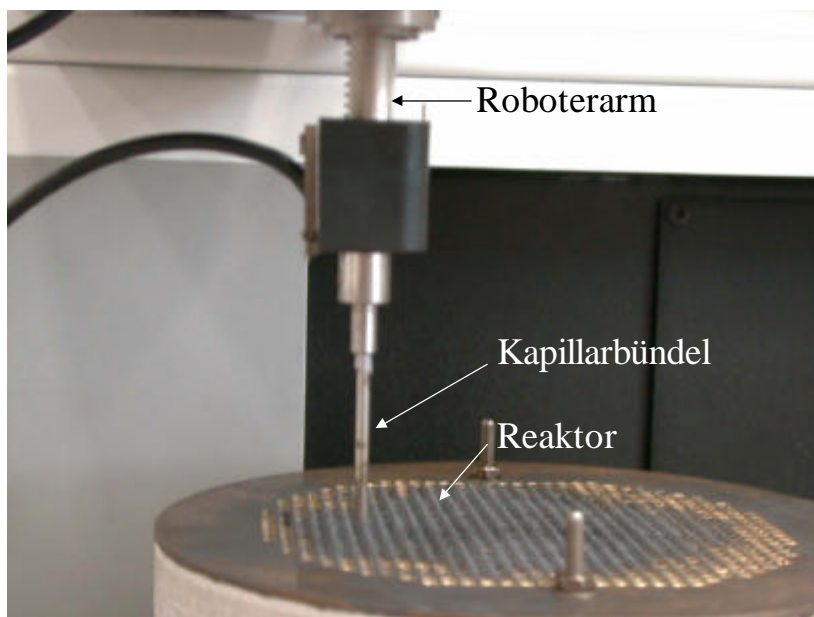


Abb. 2.33: Photo des Roboters bei der Messung auf einer Materialbibliothek.

2.6.2 Modellreaktion selektive Oxidation von Propen

Um die Leistungsfähigkeit der Anordnung zu demonstrieren, wurde die selektive Oxidation von Propen mit synthetischer Luft als Reaktion von technischem Interesse ausgewählt. Als Referenz dienten die in bereits konventionell durchgeführten Einzeluntersuchungen berichteten Selektivitäten von AMM-Katalysatoren bei der Gasphasenoxidation von Propen unter Normaldruck in einem Strömungsrohr^[167]. Es sollte untersucht werden, ob sich für die Katalysatoren identische Produktverteilungen erhalten lassen, wenn die Reaktionen in der oben beschriebenen Versuchsanlage (Kapitel 2.6.1) durchgeführt werden. Bei der Oxidation von Propen traten neben dem Produkt der Totaloxidation (CO_2) folgende Produkte auf: Acrolein, 1,5-Hexadien und Benzol (Abb. 2.34).

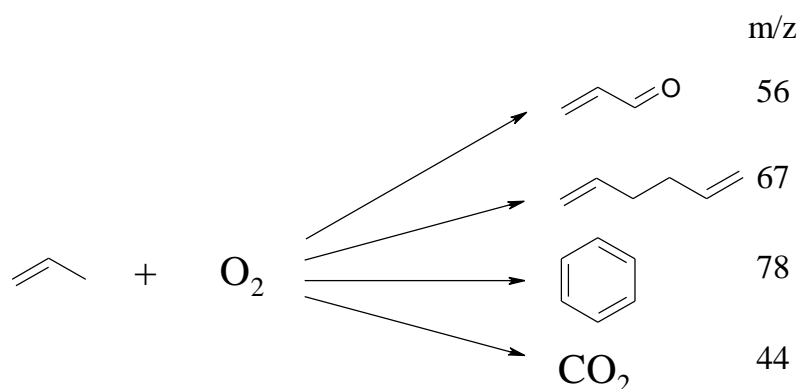


Abb. 2.34: Detektierte Produkte der Oxidation von Propen mit Luftsauerstoff (angegeben sind die Masse/Ladung -Verhältnisse der Hauptpeaks der Massenspektren der Reinsubstanzen).

Allylalkohol und Propenoxid konnten bei keinem Versuch detektiert werden. Zur Durchführung dieser Reaktion im kombinatorischen Maßstab wurde eine Sol-Gel-Bibliothek auf einer Schieferplatte hergestellt. Die Schieferplatte besaß Bohrungen von 2 mm Durchmesser und Tiefe. Die Löcher wurden mit je 2 mg amorphem, mikroporösen Mischoxid-(AMM)-Katalysatorpulver gefüllt. Diese Materialien wurden konventionell synthetisiert, kalziniert und gemahlen. Eine Matrix mit 33 Katalysatoren wurde für die Untersuchung ausgewählt. Die molaren Zusammensetzungen der Katalysatoren sind in Tab. 2.9 aufgeführt. Über die Massendurchflußregler wurde ein Propen/Luft-Verhältnis von 0,4 bei einem Gesamtfluß von bis zu 7 mL/min in der

zuführenden Kapillare eingestellt. Aufgrund der niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten der Eduktgase waren keine besonderen Sicherheitsvorkehrungen nötig.

Tab. 2.9: AMM-Katalysatorbibliothek.

	1	2	3	4	5	6
1	Sc ₂ Si	Y ₂ Si	V ₅ Si	Ta ₂ Si	Cr ₂ Si	Fe ₂ Si
2	Co ₂ Si	Rh ₂ Si	Ni ₂ Si	Cu ₆ Si	Ag ₂ Si	Au ₂ Si
3	In ₂ Si	Si	Sn ₅ Si	Bi ₁₀ Si	Te ₂ Si	W ₃ Ti
4	W ₃ Zr	Mo ₃ Ti	Mo ₃ Zr	Sb ₃ Ti	Sb ₃ Zr	Cu ₃ Ti
5	Cu ₃ Zr	In ₃ Ti	In ₃ Zr	Re ₃ Ti	Re ₃ Zr	Cr ₃ Ti
6	Cr ₃ Zr	Fe ₃ Ti	Fe ₃ Zr			

In Abb. 2.35 sind die Massenspektren des kupferhaltigen Katalysators (AMM -Cu₆Si) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen dargestellt. Diese wurden erhalten, indem vor der Messung ein Eduktspektrum aufgenommen und dieses von den Produktspektren subtrahiert wurde. Dadurch wurde eine Fehlinterpretation der Ergebnisse, die durch Verunreinigungen der Eduktgase verursacht werden kann, bei der Auswertung vermieden.

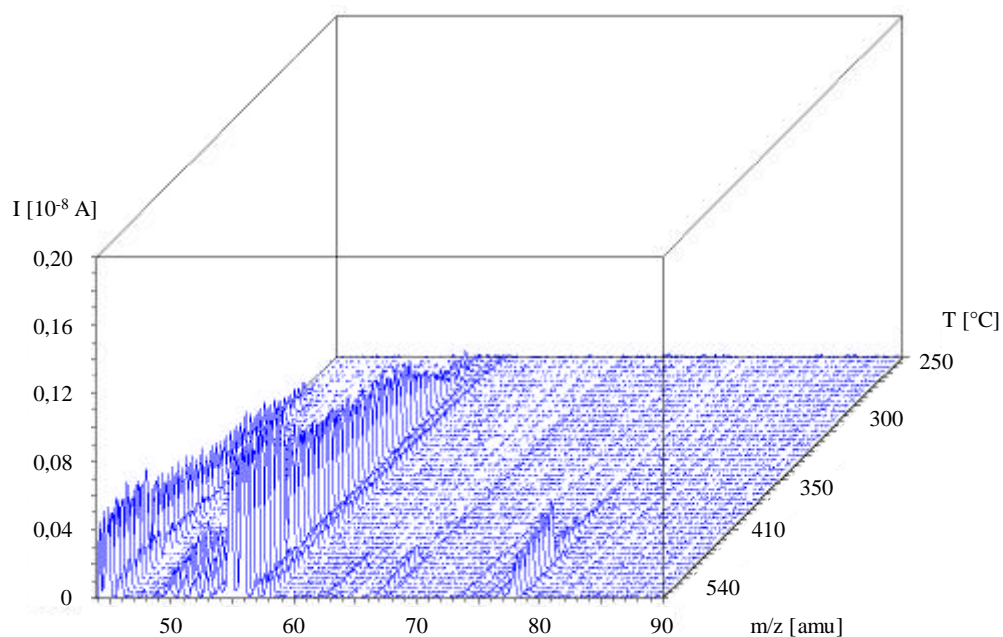


Abb. 2.35: Änderung der Massenspektren mit der Temperatur über dem AMM -Cu₆Si auf der Pulverkatalysatorbibliothek.

Die Temperaturachse ist nicht linear, da keine konstante Aufheizgeschwindigkeit gewählt wurde. Die Untersuchung begann bei 550°C und wurde bis zur Abkühlung auf 250°C verfolgt (Gesamtzeit 15 min). Die selektive Oxidation von Propen setzte bei etwa 255°C ein. Zunächst bildete sich bei geringen Umsätzen ausschließlich Acrolein ($m/z = 56$). Ab ca. 300°C entstand als Produkt der Totaloxidation zusätzlich CO_2 ($m/z = 44$), wobei die Totaloxidation über den gesamten Bereich Nebenreaktion blieb. Bei ca. 400°C setzte die Benzolbildung ein. Bei der höchsten Reaktionstemperatur von 550°C trat neben den bereits erwähnten Produkten auch 1,5-Hexadien ($m/z = 67$) in Spuren auf. In weiteren Experimenten wurde auch das Zeit- und Regenerationsverhalten des AMM- Cu_6Si bei 500°C verfolgt. Die anfänglich hohe Aktivität für die Bildung von Acrolein fiel innerhalb von 4 min auf etwa 40% des Anfangswertes ab und blieb dann konstant. Danach wurde der Katalysator bei 500°C für mehrere Minuten zur Regenerierung der Luft ausgesetzt. Die anschließend gemessene Aktivität für Acrolein begann bei etwa 80% des ursprünglichen Wertes und sank dann wieder auf 40% ab. Die Desaktivierung ist ein Hinweis auf eine Verkokung der Katalysatoroberfläche. Durch das Ausheizen in Luft scheint ein Teil der Verkokungsrückstände zu Kohlendioxid verbrannt zu werden, so daß die Katalysatoraktivität wieder steigt.

Die Auftragung (Abb. 2.36) für den indiumhaltigen Katalysator (AMM - In_2Si) zeigt eine völlig andere Produktzusammensetzung beim Abfahren eines Temperaturintervalls von 380°C bis 550°C (diesmal wurde die Bibliothek mit maximaler Geschwindigkeit aufgeheizt, Gesamtdauer 8 min). Erste Produkte waren bei ca. 380°C zu erkennen (CO_2 ($m/z = 44$) und Acrolein ($m/z = 56$)). Im Gegensatz zum kupferhaltigen Katalysator dominierte bei diesem Katalysator die Totaloxidation. Ab 420°C bildeten sich Spuren von 1,5-Hexadien ($m/z = 67$) und Benzol ($m/z = 78$). Im Vergleich zum Kupferkatalysator war die Selektivität beim indiumhaltigen Katalysator bezüglich der 1,5-Hexadienbildung aber deutlich höher. Diese Ergebnisse stimmen mit Versuchen unter herkömmlichen Bedingungen im Strömungsrohr überein ^[167]. Diese Untersuchungen des katalytischen Verhaltens individueller Komponenten belegen, daß auch Zeit- und Temperaturverhalten von Bibliothekskomponenten über beliebig ausdehnbare Bereiche automatisiert erfaßt werden können, eine Option von potentieller Bedeutung für die Erfassung von Induktions, Regenerations- und Deaktivierungsphänomenen. Allerdings sollten solche Untersuchungen vorzugsweise unter konventionellen

Bedingungen durchgeführt werden, da bei entsprechenden Versuchen für jeden Katalysator die gesamte Bibliothek aufgeheizt und abgekühlt werden muß.

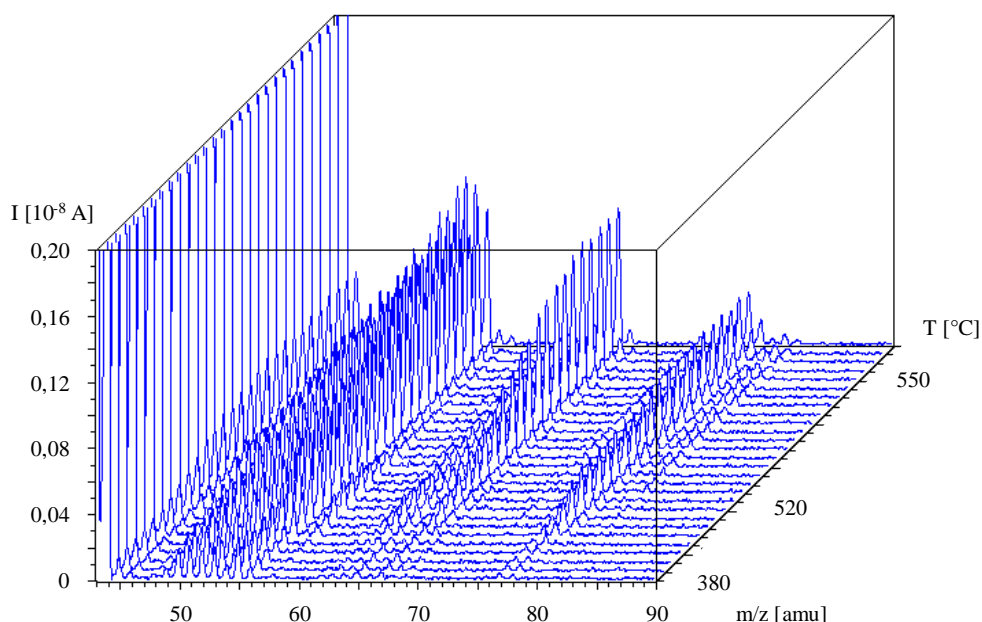


Abb. 2.36: Änderung der Massenspektren mit der Temperatur über dem AMM - In_2Si auf der Pulverkatalysatorbibliothek.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Katalysatorbibliothek auf 500°C aufgeheizt und mit einer Meßzeit von je einer Minute pro Meßpunkt automatisch vermessen. Die Gesamtmeßzeit für alle untersuchten Katalysatoren betrug also nur 33 Minuten. Obwohl aufgrund der hohen Reaktionstemperatur und der gewählten Bedingungen Totaloxidation die Produktverteilung dominierte, war die Reproduktion der aus herkömmlichen Gasphasenreaktionen bekannten Selektivitäten der einzelnen Katalysatoren gut^[167]. In Abb. 2.37 und Abb. 2.38 sind ausgewählte Spektren dargestellt. Zum Vergleich ist das mit dem reinen, mikroporösen Siliziumdioxid erhaltene Massenspektrum gezeigt, in dem, wie auch beim AMM - V_5Si , nur Totaloxidation zu erkennen ist. Neben dem AMM - Cu_6Si (Abb. 2.35) und AMM - Cr_2Si konnte mit dem AMM - Te_2Si -Katalysator die höchste Selektivität bezüglich der Acroleinbildung erhalten werden.

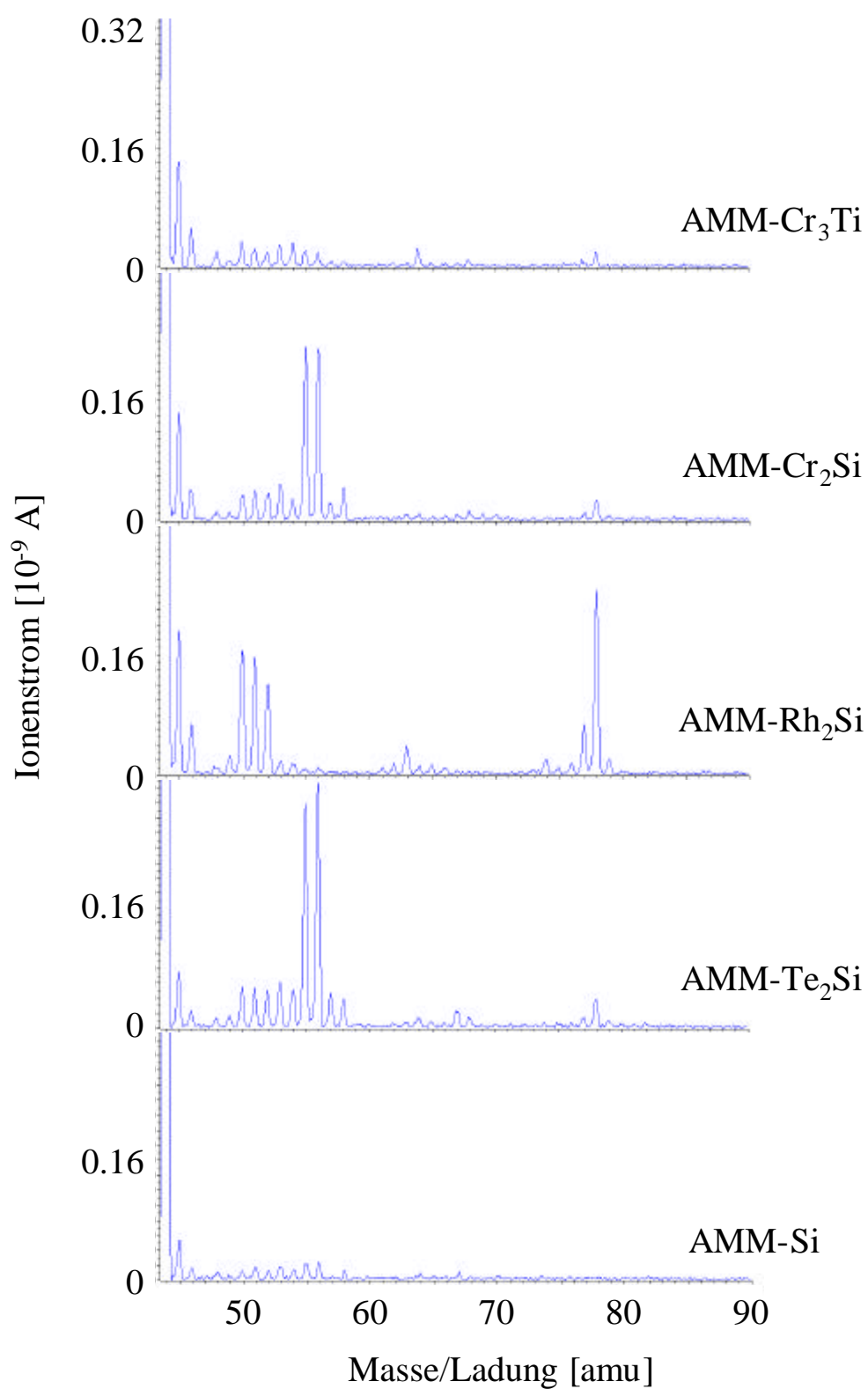


Abb. 2.37: Ausgewählte Differenzmassenspektren der mit Pulver katalysatoren erhaltenen Produkte bei der Oxidation von Propen.

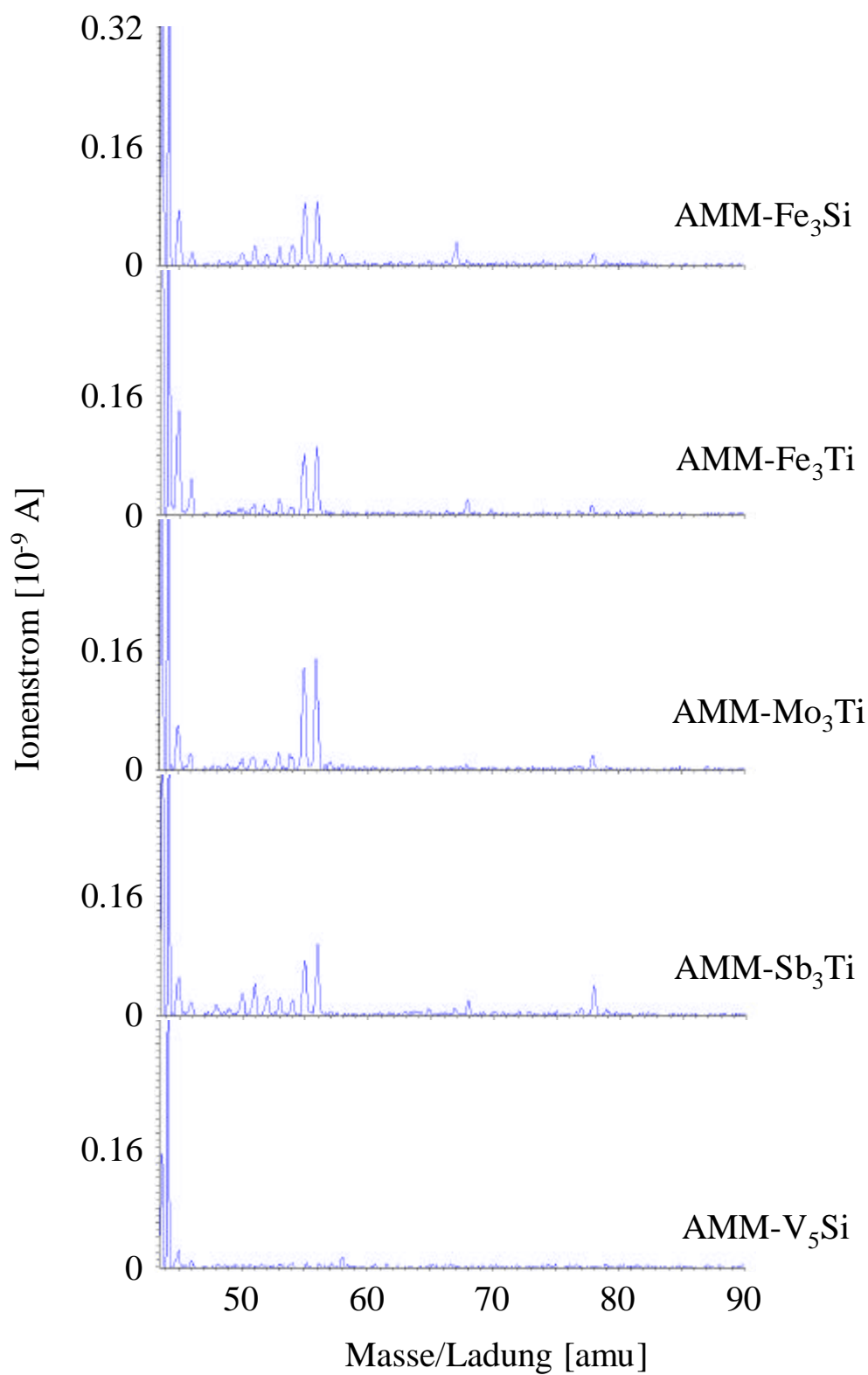


Abb. 2.38: Ausgewählte Differenzmassenspektren der mit Pulver katalysatoren erhaltenen Produkte bei der Oxidation von Propen.

Während diese Selektivität für chrom- und kupferhaltige Katalysatoren bereits bekannt war, war diese Beobachtung für tellurhaltige Katalysatoren neu. Daneben konnte auch auf den Katalysatoren AMM-Mo₃Ti und AMM-Sb₃Ti eine Acroleinbildung beobachtet werden. Im Gegensatz zum AMM-Cr₂Si wurde am chromhaltigen Titandioxid-katalysator AMM-Cr₂Ti nur Totaloxidation beobachtet. Dies weist auf einen starken Matrixeffekt für die Aktivität und Selektivität isolierter Chromzentren hin. Im Gegensatz dazu konnte auf den eisenhaltigen Katalysatoren AMM-Fe₃Si und AMM-Fe₃Ti ein identisches Reaktionsverhalten (Acroleinbildung) detektiert werden. Ein völlig anderes Selektivitätsverhalten zeigte der Rhodiumkatalysator AMM-Rh₂Si. Im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Katalysatoren bildete er neben Acrolein mit hoher Selektivität Benzol, ein Hinweis auf oxidative Dehydrocyclisierung.

Neben AMM-Katalysatoren wurden auch kupferhaltige Tränkkatalysatoren untersucht. Diese wurden durch Imprägnierung der entsprechenden Basisoxide auf dem Bibliotheksträger und anschließende Trocknung erhalten (s. Kapitel 3.2). Aus der Auftragung der erhaltenen Massenspektren (Abb. 2.39) wird ersichtlich, daß mit dem beschriebenen Versuchsaufbau auch auf Tränkkatalysatorbibliotheken unterschiedliche Selektivitätsverhalten einzelner Katalysatoren detektierbar waren. An den drei untersuchten Kupferkatalysatoren auf der Basis von Siliciumdioxid, Titandioxid und Zirkoniumdioxid wurde als selektives Oxidationsprodukt Acrolein mit unterschiedlichen Ausbeuten gebildet. Wie auch am AMM-Cu₆Si war am Tränkkatalysator auf der Basis von Siliciumdioxid das Hauptprodukt Acrolein, während auf den Katalysatoren auf der Basis von Titandioxid und Zirkoniumdioxid die Kohlendioxidbildung dominierte.

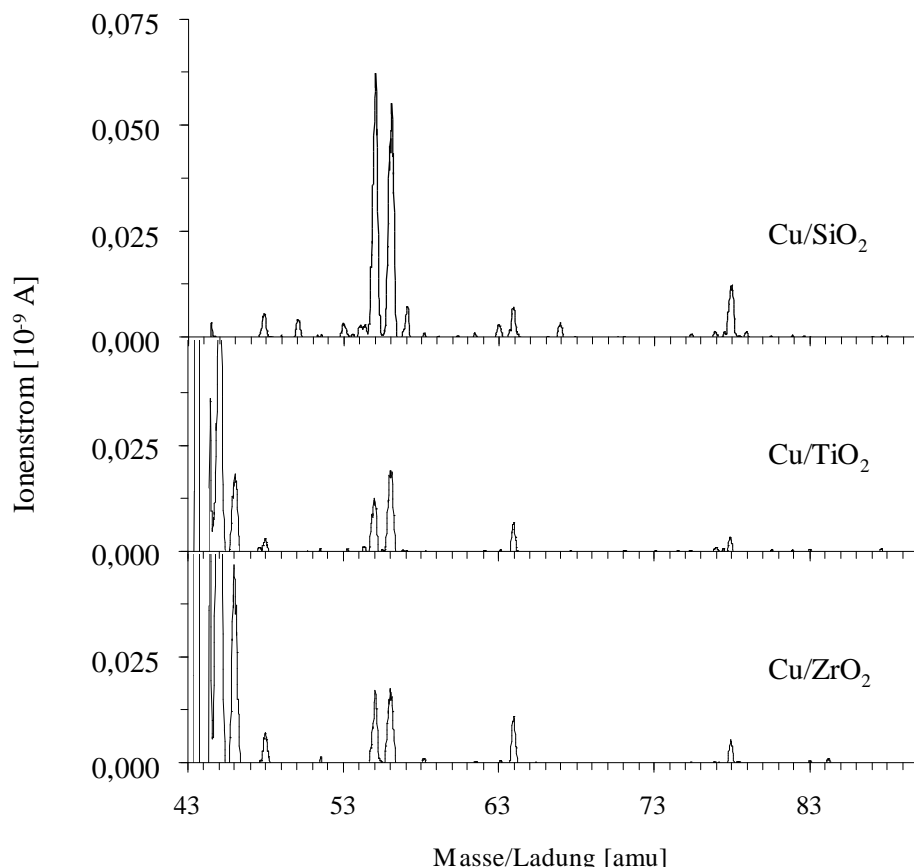


Abb. 2.39: Differenzmassenspektren der mit Tränkkatalysatoren erhaltenen Produkte bei der Oxidation von Propen.

2.6.3 Modellreaktion Hydrierung von Propen

Um die Vielseitigkeit der entwickelten Methode zu untersuchen, wurden neben der Propenoxidation auch die Hydrierung von Propen mit AMM-Katalysatoren durchgeführt. Dabei wurden die hydrieraktiven Metalle Palladium und Platin als aktive Spezies untersucht. Wie bei den Oxidationen betrug die Meßzeit pro Bibliothekspunkt eine Minute. Die Versuche wurden bei einer Reaktionstemperatur von 70°C ohne eine vorherige Reduktion der aktiven Spezies durchgeführt. Die Ergebnisse von ausgewählten Versuchen sind in Abb. 2.40 dargestellt. Auch hier handelt es sich bei den aufgetragenen Spektren um Differenzspektren, so daß die Eduktpeaks in der Auftragung nicht vorhanden sind. Die Bildung des Hydrierungsproduktes Propan wurde anhand des

Hauptpeaks im reinen Propanspektrum bei einem Masse/Ladung -Verhältnis von 29 verfolgt.

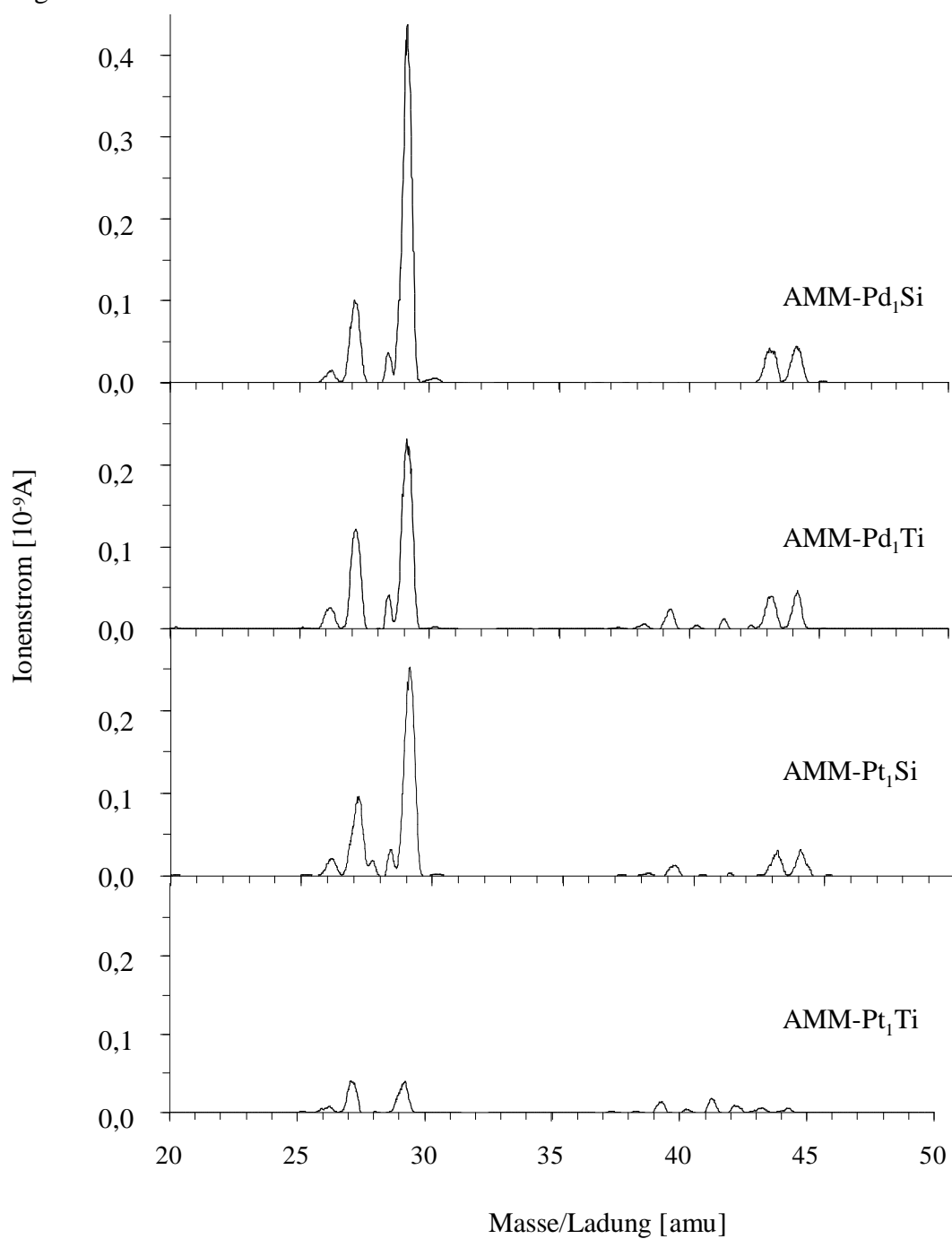


Abb. 2.40: Differenzmassenspektren der mit Pulverkatalysatoren erhaltenen Produkte bei der Hydrierung von Propen.

Selbst bei dieser niedrigen Reaktionstemperatur konnten schon Selektivitätsunterschiede beobachtet werden. Dabei hat das Basisoxid einen entscheidenden Einfluß auf die Reaktion. In allen Fällen sind die Katalysatoren auf der Basis von Titandioxid weniger aktiv als die Siliciumdioxidkatalysatoren. So ist der Katalysator AMM-Pt₁Ti unter den Reaktionsbedingungen praktisch inaktiv, während der AMM-Pt₁Si die Propanbildung deutlich katalysiert. Bei den palladiumhaltigen Katalysatoren ist dieser Effekt nicht ganz so ausgeprägt, da beide Katalysatoren deutlich aktiver als die entsprechenden Platinkatalysatoren sind.

2.6.4 Modellreaktion selektive Oxidation von Propen auf robotersynthetisierten Katalysatorbibliotheken - Optimierung der Versuchsanlage

Die bisher durchgeführten Versuche wurden fast ausschließlich mit konventionell hergestellten Pulverkatalysatoren durchgeführt, um die Anwendbarkeit der entwickelten Methode zu beweisen. In weiteren Untersuchungen sollte diese Methode auch auf robotersynthetisierte Bibliotheken angewendet werden, da nur durch die Kombination der vollautomatisierten Materialsynthese im Miniaturmaßstab mit dem Hochdurchsatztest eine Zeit- und Kostenersparnis gegenüber konventionellen Methoden erreicht wird. Die Herstellung der untersuchten Materialbibliotheken ist in Kapitel 2.2 beschrieben. Die Propenoxidation wurde auf der Sol-Gel-Bibliothek mit binären Mischoxiden untersucht. Dabei waren die Bedingungen identisch zu den Versuchen mit den Pulverkatalysatoren (Kapitel 2.6.2). Im Gegensatz zu diesen Versuchen waren die beobachteten Katalysatoraktivitäten zu gering, um die Produkte der selektiven Oxidation mit Hilfe des verwendeten Quadrupolmassenspektrometers nachzuweisen. Diese Beobachtung wurde auf die geringen Katalysatormengen und die kleinen äußeren Oberflächen der robotersynthetisierten Materialien zurückgeführt, da diese als grobkörnige Gelkörper mit einer Masse von ca. 1 mg und nicht als Pulver (Durchmesser 1-5 µm) vorlagen (s. Abb. 2.41).



Abb. 2.41: Photos von Bibliothekspunkten einer Sol-Gel-Bibliothek (links) und der verwendeten Pulverkatalysatorbibliothek (rechts).

Durch eine Optimierung der Versuchsanlage (mit Pulverkatalysatoren) wurde versucht, höhere, nachweisbare Produktkonzentrationen im zu analysierenden Gasgemisch zu erhalten. Dabei wurden der Gesamtvolumenstrom und die Höhe der Massenspektrometerkapillare im Kapillarbündel variiert. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Kapillare zwei Zentimeter höher als die Eduktzuführung im Kapillarbündel angebracht war. Bei gleicher Höhe der Kapillaren (vgl. Abb. 2.32), wie in den vorangegangenen Versuchen, konnte ein Teil des Eduktgasgemisches direkt aus der Eduktzuführung angesaugt werden, ohne dass dieses über den Katalysator strömen mußte. Bei der optimalen Kapillarbündelgeometrie wurden die höchsten Ionenströme bei einem Gesamtvolumenstrom von 2 mL/min gemessen.

Unter diesen optimierten Bedingungen wurden weitere Versuche mit der robotersynthetisierten Sol-Gel-Bibliothek mit binären Mischoxiden durchgeführt, die zu ähnlichen Ergebnissen wie unter nicht optimierten Bedingungen führten. Die geringen Produktmengen konnten aufgrund der niedrigen Auflösung und der hohen Untergrundsignale des Quadrupolmassenspektrometers nicht detektiert werden. Um die Produkte dennoch nachweisen zu können, wurde ein doppelt fokussierendes Sektorfeld - massenspektrometer (AMD Intectra Sektorfeld-MS) eingesetzt, bei dem sowohl eine Richtungsfokussierung von Ionen mit gleichem Masse/Ladung -Verhältnis im Magnetfeld, als auch eine Energie -(bzw. Geschwindigkeits-)Fokussierung im elektrostatischen Feld erfolgt. Dadurch wird eine Auflösung von 10^{-4} Massen erreicht (so ist z. B. Kohlenmonoxid neben Stickstoff detektierbar). Dieses Gerät hatte

außerdem eine wesentlich höhere Empfindlichkeit als das bisher verwendete Quadrupolmassenspektrometer.

Die Versuche mit der robotersynthetisierten Katalysatorbibliothek wurden unter Verwendung des Sektorfeldmassenspektrometers bei 500°C wiederholt. In Abb. 2.42 sind ausgewählte Differenzspektren dargestellt, die über verschiedenen Bibliothekspunkten durch Subtraktion des Eduktspektrums erhalten wurden (aufgetragen ist hier die Intensität der Peaks anstelle des Ionenstroms). Die untersuchte Bibliothek bestand aus 270 binären Mischoxiden und wurde mit einer Meßzeit von 30 s pro Katalysator getestet. Aus den Spektren werden die unterschiedlichen Produktselektivitäten der Katalysatoren ersichtlich. Hauptprodukt war auf allen untersuchten Katalysatoren Kohlendioxid. Da die Intensitäten der CO_2 -Peaks ($m/z = 44$) oberhalb des Meßbereiches lagen, wurden sie in den Spektren nicht mit aufgetragen. Die Katalysatoren auf der Basis von Titandioxid und Zirkoniumdioxid, die auch schon als Pulverkatalysatoren untersucht wurden, bildeten zum größten Teil die erwarteten Produkte. Daneben zeigten noch eine Reihe weiterer Katalysatoren Aktivitäten bezüglich der Acroleinbildung. In Abb. 2.43 und Abb. 2.44 sind die Acrolein- und die Benzolbildungen auf den Katalysatorbibliotheken graphisch dargestellt. Im Gegensatz zu den Pulverkatalysatoren wurde beim robotersynthetisierten, reinen Siliciumdioxid eine Aktivität bezüglich der Acroleinbildung beobachtet, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die Sol-Gel-Synthese mit Tetraethoxysilan nicht direkt auf den kombinatorischen Maßstab übertragen werden konnte (s. Kapitel 2.2.2). Dementsprechend kritisch sind die Acroleinbildungen auf den Siliciumdioxid-katalysatoren zu betrachten. Hauptprodukt war bei allen verwendeten Materialien Kohlendioxid. Daneben konnte bei einigen Katalysatoren eine deutliche Benzolbildung beobachtet werden (Abb. 2.44).

Um die Langzeitstabilität der Katalysatoren zu testen, wurde die Materialbibliothek für ca. 30 Stunden bei einer Temperatur von 500°C ausgeheizt. Anschließend wurden ausgewählte Katalysatoren nochmals untersucht. Die erhaltenen Produktspektren unterscheiden sich bezüglich Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten erheblich von denen, die mit den frisch hergestellten Katalysatoren erhalten wurden. So konnte z. B. auf dem Katalysator AMM-Rh₃Ti im Gegensatz zum nicht ausgeheizten (Abb. 2.42) keine

Benzolbildung mehr beobachtet werden. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten könnte die Sinterung der porösen Materialien sein.

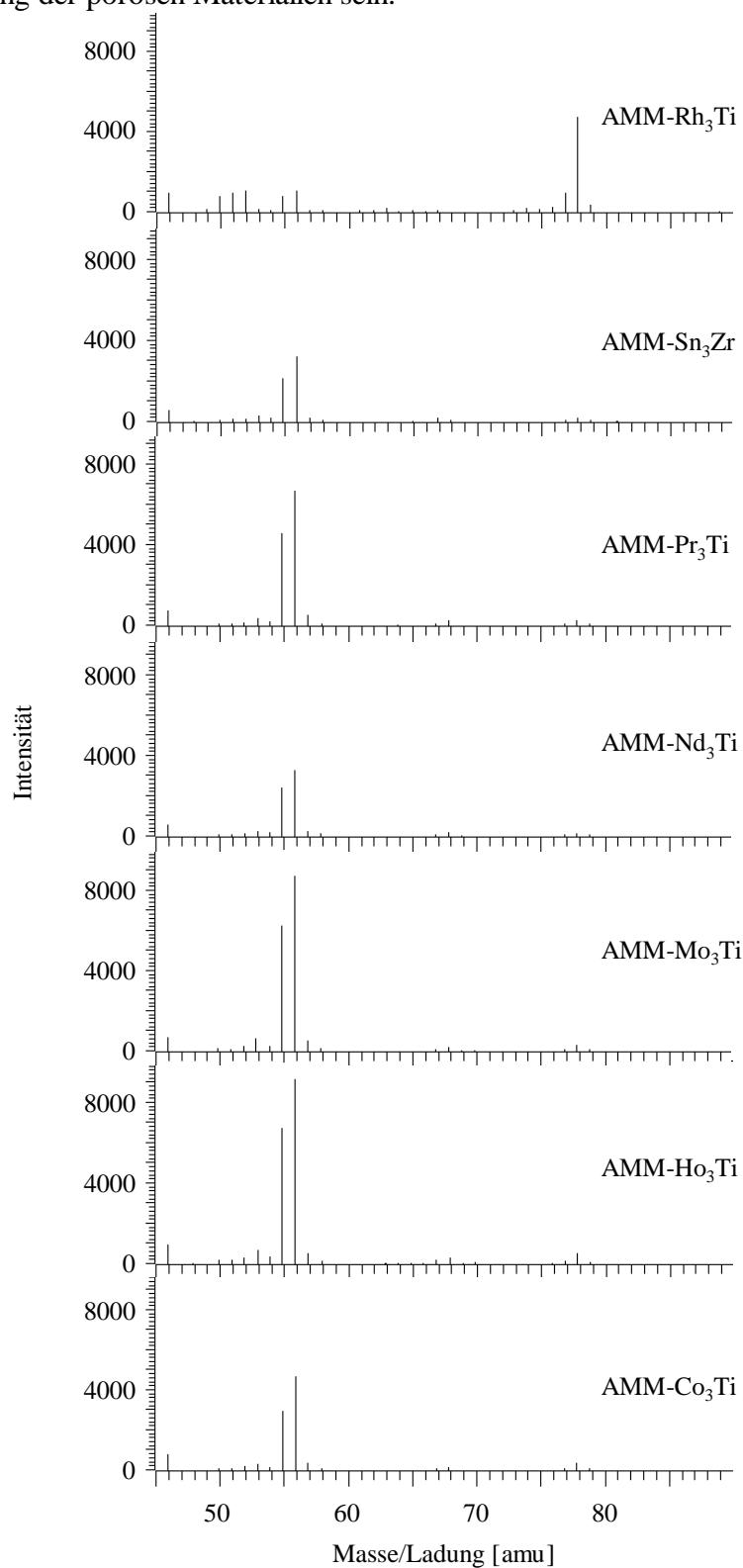


Abb. 2.42: Ausgewählte Differenzmassenspektren der mit robotersynthetisierten Sol - Gel-Katalysatoren erhaltenen Produkte bei der Oxidation von Propen.

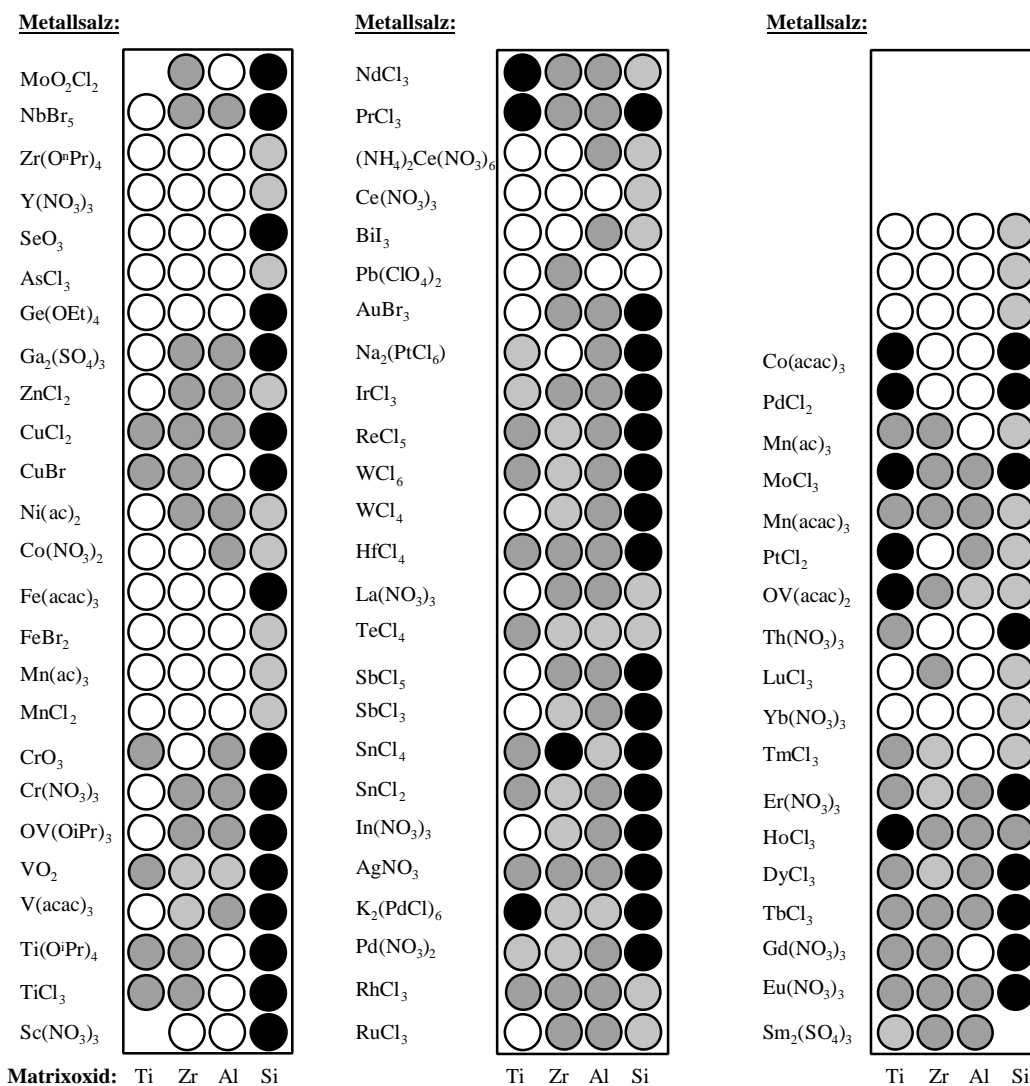


Abb. 2.43: Acroleinbildung auf der robotersynthetisierten Katalysatorbibliothek;
 Intensität: ● = 5000-15000, ○ = 16000-30000, ● > 30000.

Für eine gezielte Optimierung von selektiven Katalysatoren, die aus Propen Benzol bilden, sind die erhaltenen Ergebnisse ideal, da nur wenige Katalysatoren (13) eine Aktivität zeigen. Eine Variation der Zusammensetzung würde sich bei weiteren Bibliotheken auf diese aktiven Spezies beschränken. Ganz anders sieht das im Falle der Acroleinbildung aus. Da fast alle untersuchten Materialien aktiv waren, ist eine weitere Optimierung schwierig. Da die Propenoxidation nur als Modellreaktion dienen sollte, wurden keine weiteren Optimierungen an diesem System gemacht. Die allgemeine Anwendbarkeit der Hochdurchsatzmethode konnte gezeigt werden.

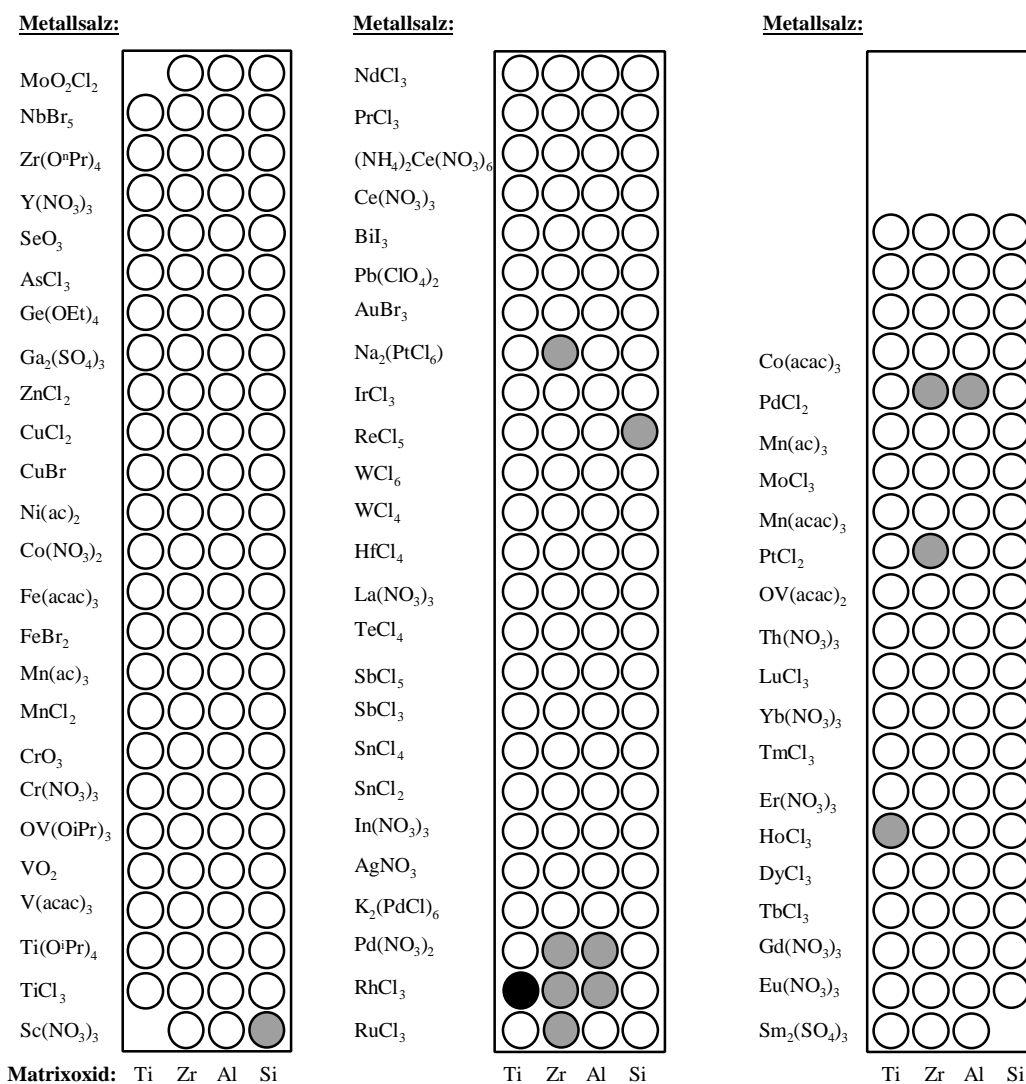


Abb. 2.44: Benzolbildung auf der robotersynthetisierten Katalysatorbibliothek;
 Intensität: ● = 5000-15000, ○ = 16000-30000, ● = > 30000.

2.6.5 Erweiterung der Versuchsanlage für die selektive Oxidation von Benzol

Nachdem die allgemeine Anwendbarkeit am Beispiel der selektiven Oxidation von Propen mit Luftsauerstoff gezeigt werden konnte, wurde die Methode der orts aufgelösten Massenspektrometrie auch auf die Gasphasenoxidation von Benzol mit Sauerstoff angewendet. Da das eingesetzte Benzol unter normalen Bedingungen flüssig ist und auch die Produkte der selektiven Oxidation erst bei höheren Temperaturen siedeln, mußte die Versuchsanlage (allgemeiner Aufbau: Kapitel 2.6.1) durch eine

Spritzenpumpe zur Dosierung des Benzols und eine Heizung erweitert werden. Dabei war zu beachten, daß sowohl die Eduktzuführung und das Kapillarbündel, als auch die Massenspektrometerkapillare beheizt werden mußten. Die Eduktzuführung aus Polypropylenschläuchen wurde durch eine Quarzglaskapillare (Innendurchmesser 200 μm) ausgetauscht. Aufgrund der beschränkten Belastbarkeit des Roboterarms mußten extrem leichte Heizungen eingebaut werden, die nicht kommerziell erhältlich waren. Der schematische Aufbau der in den Werkstätten des MPI entwickelten Heizungen ist in Abb. 2.45 gezeigt. Die Eduktkapillare bzw. die MS-Kapillare wurde zusammen mit 0,5 mm dicken Thermoelementen in Teflonschrumpfschläuche eingeschweißt bzw. in das Kapillarbündel gesteckt. Durch Anlegen einer Spannung an das Thermoelement konnten so Temperaturen von bis zu 300°C erreicht werden. Daneben wurde die Fahrgenauigkeit des Roboters durch die Herabsetzung der Fahrgeschwindigkeit und die Verkürzung des Fahrweges in vertikaler Richtung erhöht. Die Auswertung der Spektren erfolgte manuell. Da der Gesamtionenstrom während einer Messung über den Bibliothekspunkten einen anderen Wert hatte als während der Fahrbewegung des Roboters, war eine Zuordnung der Massenspektren zu einzelnen Bibliothekspunkten möglich (dies gilt auch für die Untersuchungen mit dem Sektorfeldmassenspektrometer in Kapitel 2.6.4). Da die Ansprechzeit des Massenspektrometers bei Phenol ca. 30 s betrug, wurde die Meßzeit auf 1 min pro Bibliothekspunkt erhöht. Bei einer Fahrzeit des Roboters von ca. 1 min werden pro Katalysator 2 min benötigt. Da es sich bei Benzol um einen krebserregenden Stoff handelt, wurden die Versuche im Gegensatz zur Propenoxidation im Abzug durchgeführt.

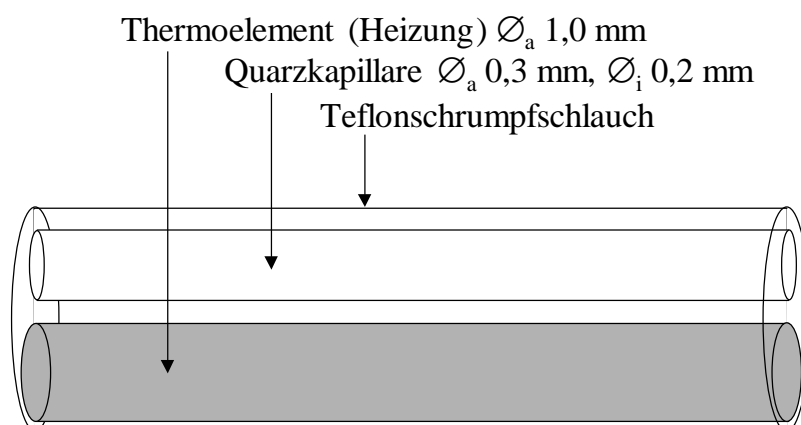


Abb. 2.45: Schematische Darstellung der am MPI entwickelten Kapillarheizungen.

2.6.6 Selektive Oxidation von Benzol

Bevor die Katalysatorbibliotheken getestet wurden, wurde die Detektierbarkeit des Zielproduktes Phenol untersucht. Bei einer Kapillartemperatur von 200°C konnte Phenol, im Gegensatz zu Versuchen bei Raumtemperatur, ohne Probleme detektiert werden. Allerdings lagen die Ansprechzeit des Phenols sowie die Abklingzeit des Phenolsignals bei ca. 30 s, so daß die Reaktionszeit auf 1 min erhöht werden mußte. Analog zu den Versuchen mit konventionellen Methoden wurden die Untersuchungen oberhalb der oberen Explosionsgrenze von Benzol in Luft durchgeführt. Das Benzol/Sauerstoff-Verhältnis betrug 2 und der Gesamtvolumenstrom im Reaktor 2 mL/min. Die Untersuchungen wurden ausschließlich auf den robotersynthetisierten Sol-Gel- und Tränkkatalysatorbibliotheken durchgeführt. Die Reaktionen wurden bei Temperaturen bis 400°C durchgeführt, um die Sinterung der Sol -Gel-Materialien bei höheren Temperaturen zu verhindern.

Im ersten Schritt wurde die Sol-Gel-Bibliothek mit binären Mischoxiden bei 350 und 400°C untersucht. Bei den gewählten Reaktionstemperaturen war der Stahlbibliotheksträger nahezu inaktiv. Eine deutliche Aktivität bezüglich der Totaloxidation konnte ab einer Temperatur von 450°C beobachtet werden. Einziges Reaktionsprodukt war bei allen Katalysatoren Kohlendioxid. Die verschiedenen Signalintensitäten für das Masse/Ladung -Verhältnis 44 (Kohlendioxid) bei 350°C sind in Abb. 2.46 und bei 400°C in Abb. 2.47 graphisch dargestellt. Sie wurden durch Subtraktion des Eduktspektrums, welches bei Reaktionstemperatur auf einem Bibliothekspunkt ohne Katalysator aufgezeichnet wurde, berechnet. Bei 350°C waren die hohen Aktivitäten der Materialien auf der Basis von Siliciumdioxid auffällig, während auf den reinen Matrixmaterialien nur eine geringe Kohlendioxidbildung beobachtet werden konnte.

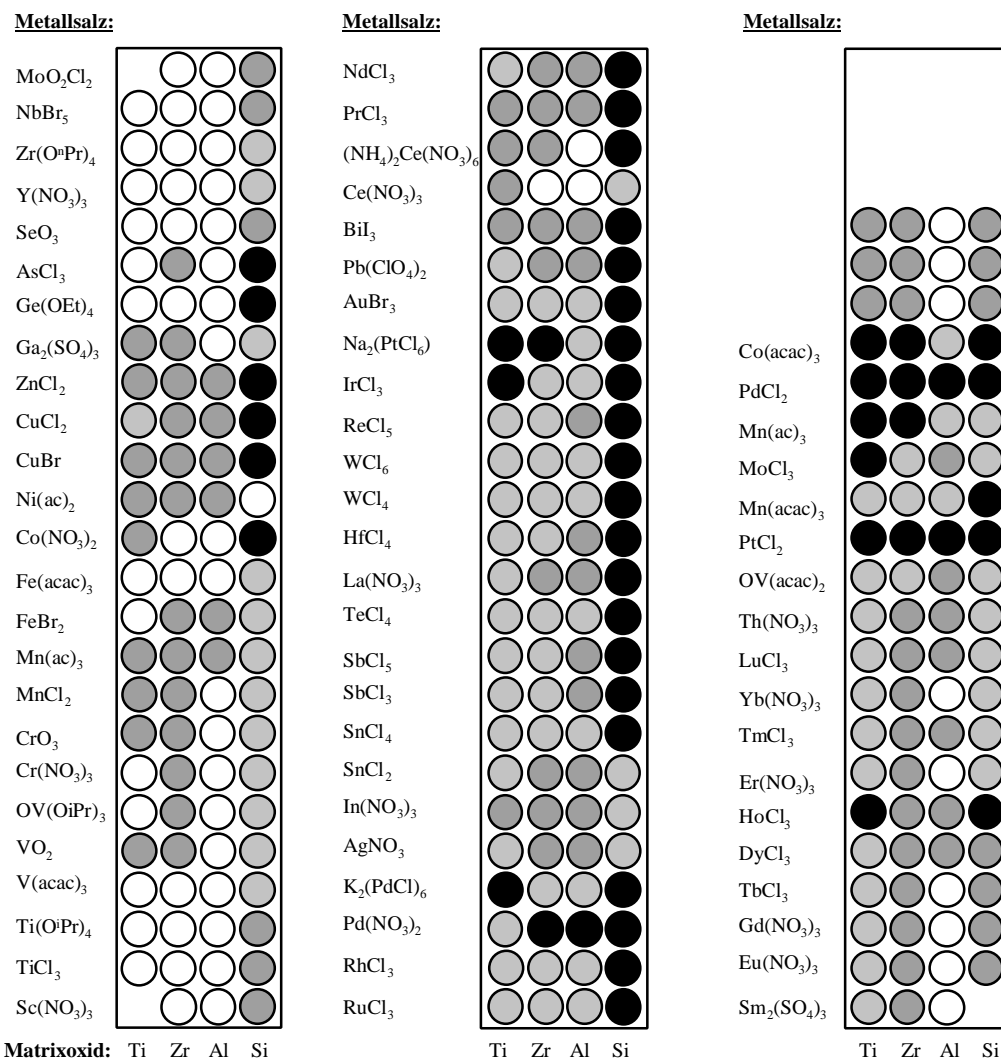


Abb. 2.46: Kohlendioxidbildung auf der Sol-Gel-Bibliothek mit binären Mischoxiden der Zusammensetzung AMM-M₃X bei einer Reaktionstemperatur von 350°C; Intensität: ○ = 5000-20000, ◐ = 21000-50000, ● > 50000.

Daneben waren, wie auch schon in den konventionellen Katalysatorversuchen, hauptsächlich die Edelmetallkatalysatoren mit Palladium und Platin bei der niedrigen Reaktionstemperatur aktiv. Deutliche Trends wurden auch bei 400°C gefunden. Die hohen Aktivitäten der meisten Katalysatoren waren aufgrund der starken Kohlendioxidbildung auf den reinen Oxiden, mit Ausnahme von Aluminiumoxid, zu erwarten (auf den Bibliotheken waren jeweils vier Basisoxide ohne Aktivmetall vorhanden, s. Abb.). Die niedrigeren Aktivitäten der meisten Titandioxid- und Zirkoniumdioxid-Katalysatoren mit den Elementen der 4. Periode deuten auf eine desaktivierende Wirkung dieser Metalle bezüglich der Totaloxidation hin, da die reinen Basisoxide ohne Aktivmetall eine stärkere Kohlendioxidbildung zeigten.

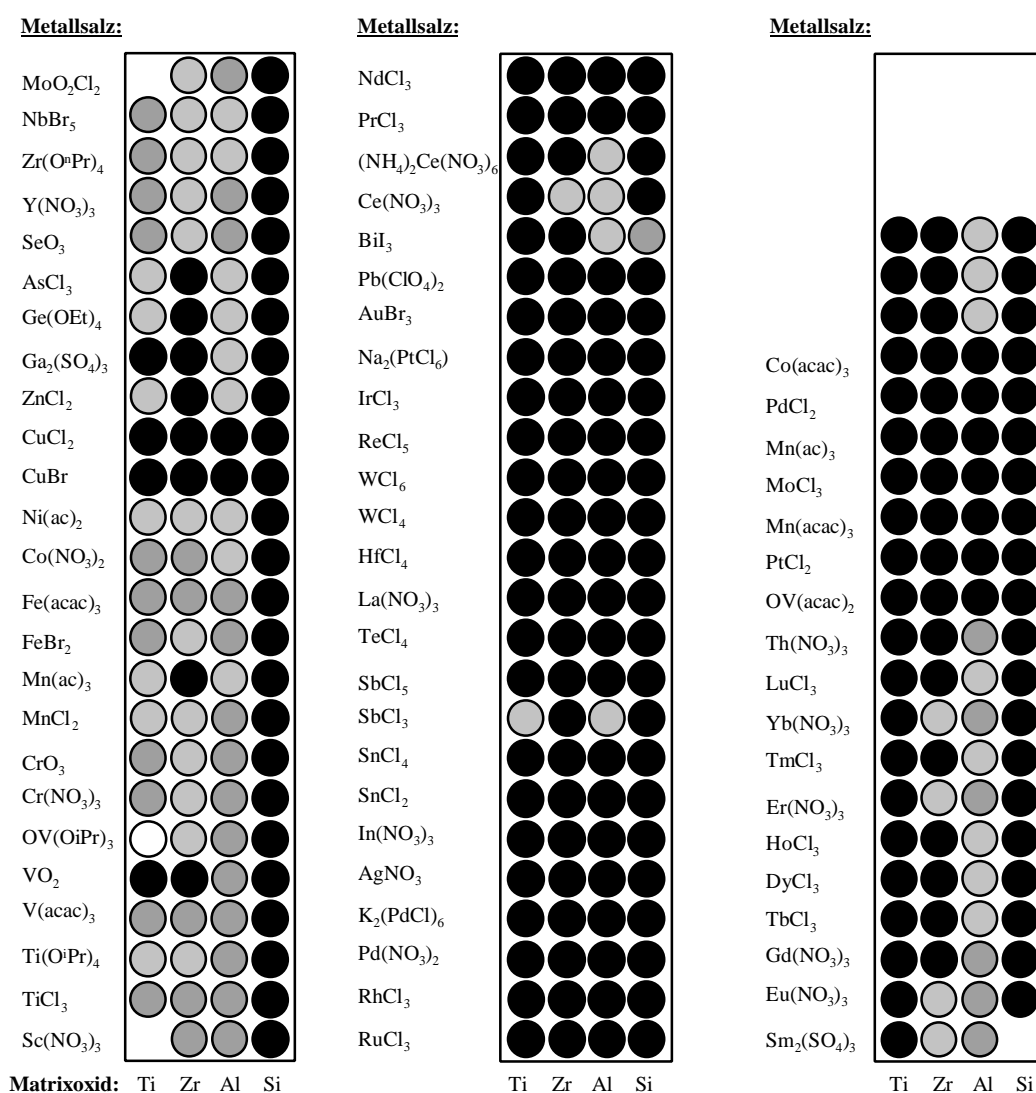


Abb. 2.47: Kohlendioxidbildung auf der Sol -Gel-Bibliothek mit binären Mischoxiden der Zusammensetzung AMM-M₃X bei einer Reaktionstemperatur von 400°C; Intensität: ● = 5000-20000, ○ = 21000-50000, ● > 50000.

Phenolbildung konnte mit keinem Katalysator – aufgrund der niedrigen Reaktions -temperaturen auch nicht am V₃Si – festgestellt werden. Die Ergebnisse dieser Versuche decken sich weitgehend mit den konventionell durchgeführten Versuchen mit den AMM-Katalysatoren im Strömungsrohr. Aufgrund der hohen Eigenaktivität des Bibliotheksträgers wurden keine Versuche bei Temperaturen über 400°C gemacht. Dies ist aber durch Verwendung von anderen Trägermaterialien prinzipiell möglich.

Analoge Versuche wurden auf der Sol-Gel-Bibliothek mit ternären bzw. quaternären Mischoxiden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 2.48 und Abb. 2.49 dargestellt.

Mit keinem Katalysator wurden selektive Oxidationsprodukte gebildet. Die Aktivität bezüglich der Kohlendioxidbildung hing allerdings stark vom Matrixmaterial und vom Aktivmetall ab. Bei einer Reaktionstemperatur von 350°C (Abb. 2.48) waren die Katalysatoren auf Basis von Titandioxid deutlich aktiver als die Zirkoniumdioxidkatalysatoren. Die höchsten Aktivitäten wurden bei den Katalysatoren mit Kupfer, Eisen und Mangan gefunden, während die vanadiumhaltigen nur geringe Aktivitäten zeigten. Das Verhalten der phosphorhaltigen Materialien war uneinheitlich. Bei den Zirkoniumdioxidkatalysatoren wirkte sich der Einbau von Phosphor desaktivierend aus, während sich die Kohlendioxidbildung bei den Materialien auf Basis von Titandioxid nicht wesentlich von den phosphorfreien unterschied. Bei einer Reaktionstemperatur von 400°C wurden analoge Trends beobachtet (Abb. 2.49). Mit Ausnahme einiger Katalysatoren mit Vanadium und Chrom als aktive Metalle wurde auf allen Titandioxidmaterialien eine starke Kohlendioxidbildung beobachtet. Im Vergleich zu den Versuchen bei 350°C stieg auch bei den Zirkoniumdioxidkatalysatoren die Aktivität. Die Intensitätsverhältnisse der Kohlendioxidbildung wurden nahezu beibehalten.

Neben den Sol-Gel-Bibliotheken wurden auch Tränkkatalysatoren untersucht, die aufgrund der geringen Porosität der verwendeten Basisoxide eine bessere Langzeitstabilität erwarten ließen. Die Ergebnisse bezüglich der Kohlendioxidbildung bei einer Reaktionstemperatur von 350°C sind in Abb. 2.50 graphisch dargestellt. Wie bei den Versuchen mit den Sol-Gel-Katalysatoren mit gleicher Elementzusammensetzung dominierte auch bei den Tränkkatalysatoren die Kohlendioxidbildung. Die Aktivitäten auf den Tränkkatalysatoren waren insgesamt höher und die Kohlendioxidbildung war nahezu unabhängig vom verwendeten Matrixoxid und hing nur vom Aktivmetall ab. Neben Kohlendioxid bildeten sich auf drei vanadiumhaltigen Zirkoniumdioxidkatalysatoren Spuren von Dihydroxybenzolen (Abb. 2.51). Deutlicher war diese selektive Oxidation bei einer Reaktionstemperatur von 400°C. Während die Aktivität bezüglich der Kohlendioxidbildung nur leicht stieg (Abb. 2.52), wurde bei neun verschiedenen Katalysatoren die Dihydroxybenzolbildung beobachtet (Abb. 2.53). Von den sieben Katalysatoren mit der Zusammensetzung V_3Zr konnte auf vier Materialien die selektive Oxidation nachgewiesen werden (und auf zwei Katalysatoren der Zusammensetzung $V_{2,5}(Cr,Mn)_{0,5}Zr$). Die Selektivitäten, die grob anhand der

Intensitäten, unter Vernachlässigung der unterschiedlichen Ionisierungswahrscheinlichkeiten der Moleküle, abgeschätzt werden konnten, lagen bei ca. 5%. Die Bildung der Dihydroxybenzole konnte nur auf den Zirkoniumdioxidmaterialien beobachtet werden. Dieser Matrixeffekt deutet auf ein unterschiedliches Desorptionsverhalten der Dihydroxybenzole auf den verwendeten Matrixoxiden hin. So könnten die Produkte der selektiven Oxidation auf den Titandioxidkatalysatoren stärker adsorbiert sein als auf den Zirkoniumdioxidkatalysatoren und somit leichter zum Kohlendioxid weiteroxidiert werden.

Um die Desorption der Produkte der selektiven Oxidation zu favorisieren, wurde dem Reaktionsgemisch Wasser zugesetzt (vgl. Kapitel 2.5.3). Die Versuchsergebnisse bei einer Reaktionstemperatur von 400°C auf der Tränkkatalysatorbibliothek sind in Abb. 2.54 dargestellt. Die Kohlendioxidbildung wurde im Vergleich zu den Versuchen ohne Wasser deutlich verringert. Allerdings konnten – auch bei den vanadiumhaltigen Katalysatoren – keine Produkte der selektiven Oxidation detektiert werden. Wie bei den konventionell durchgeführten Versuchen mit dem AMM -V₃Si wurde durch das Wasser die Gesamtaktivität der Katalysatoren herabgesetzt.

Insgesamt wurden mit den Hochdurchsatzversuchen gute Reproduzierbarkeiten erhalten. Eine Phenolbildung konnte allerdings mit keinem Katalysator erreicht werden. Die Versuche bestätigen die Ergebnisse, die mit Hilfe der konventionellen Methoden erhalten wurden. Eine Phenolbildung kann aufgrund der erhöhten Desorption bei höheren Reaktionstemperaturen erwartet werden. Diese Versuche konnten aufgrund der hohen Aktivität des Bibliotheksträgers (Stahl) bei Temperaturen über 400°C nicht durchgeführt werden. Durch Verwendung anderer inerter Trägermaterialien, z. B. Aluminium, das sich unter den Reaktionsbedingungen mit einer inerten Oxidschicht überzieht, könnten auch Oxidationsreaktionen bei höheren Temperaturen durchgeführt werden.

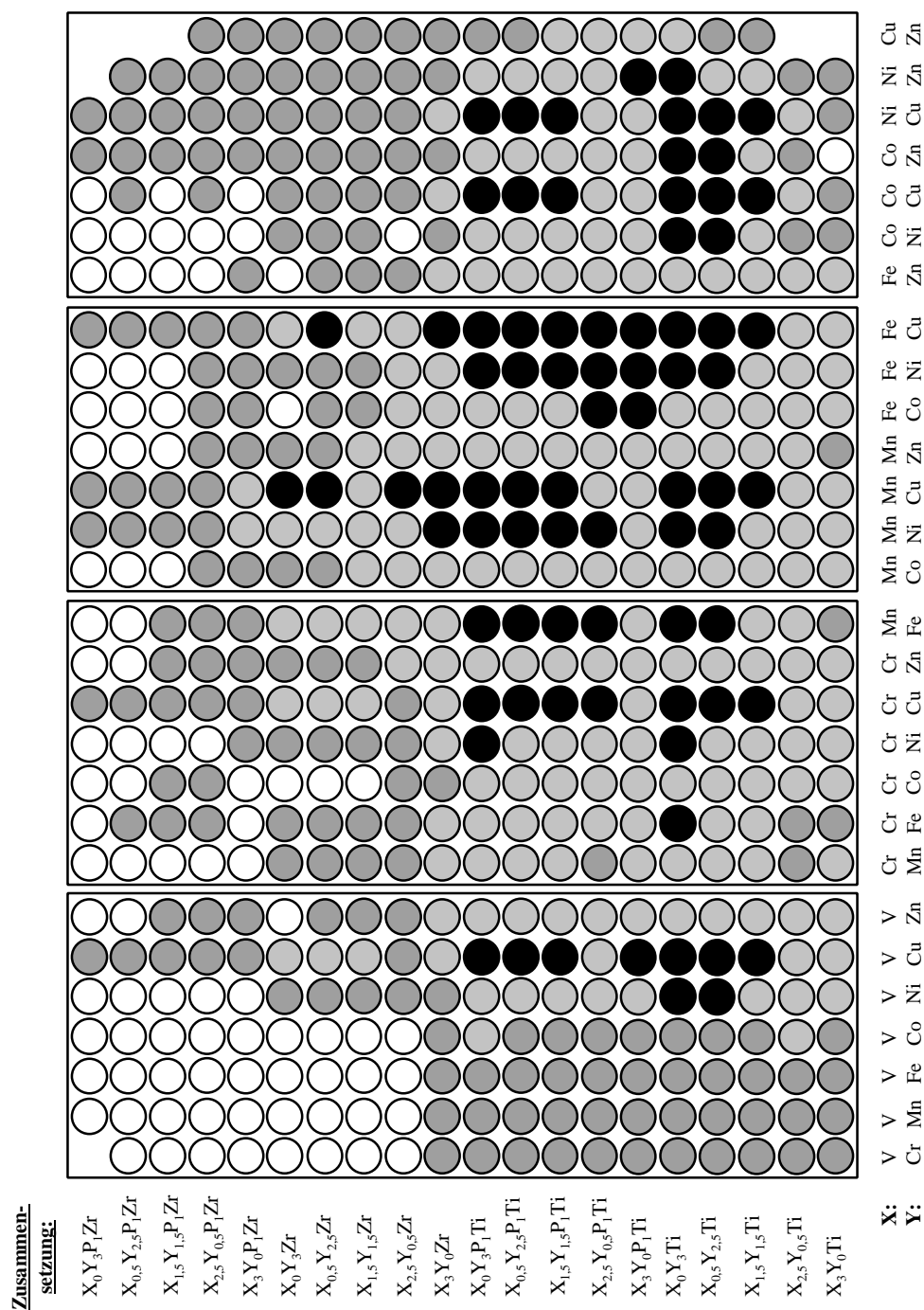


Abb. 2.48: Kohlendioxidbildung auf der Sol -Gel-Bibliothek mit ternären bzw. quaternären Mischoxiden bei einer Reaktionstemperatur von 350°C; Intensität: ● = 5000-20000, ○ = 21000-50000, ● > 50000.

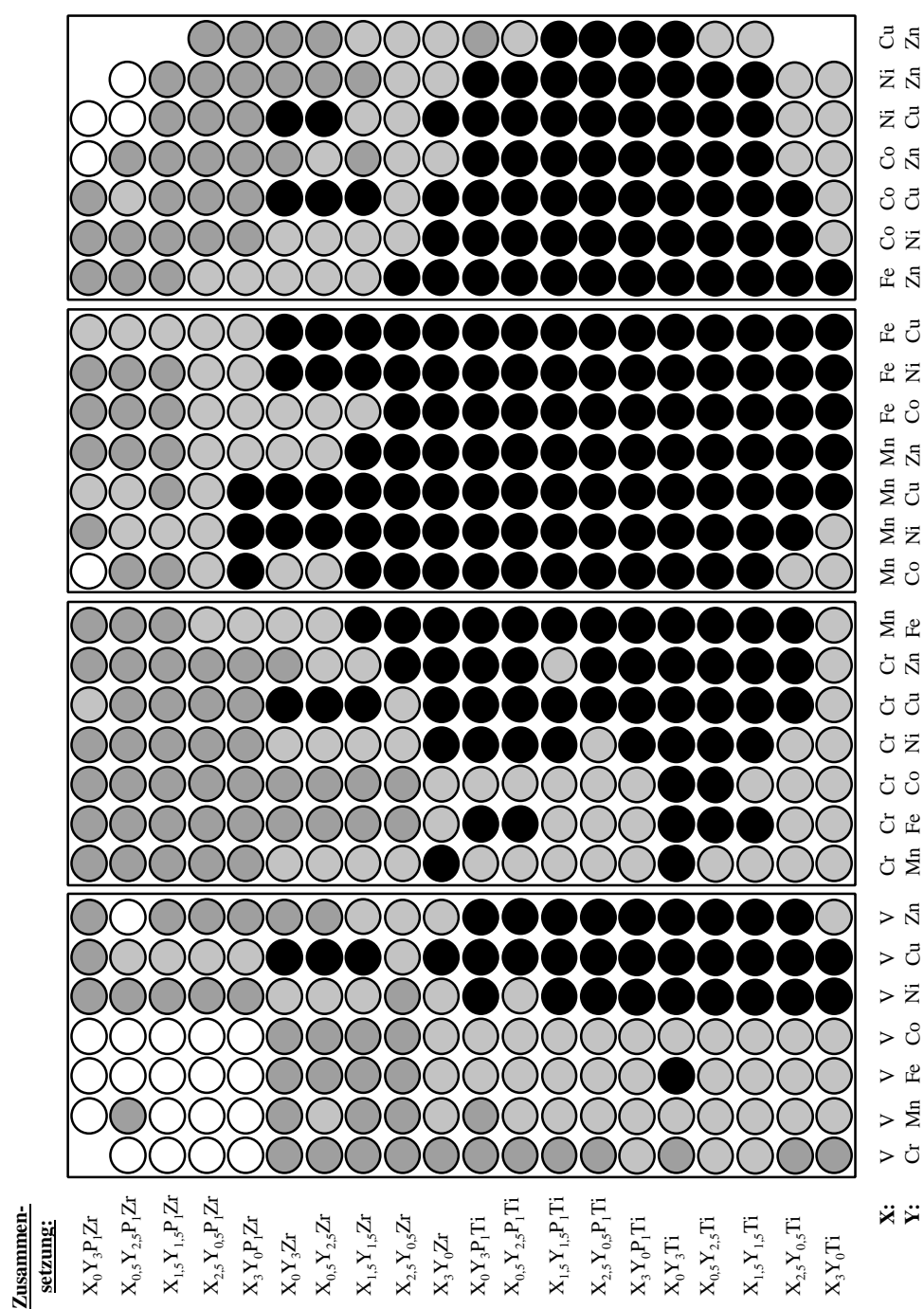


Abb. 2.49: Kohlendioxidbildung auf der Sol -Gel-Bibliothek mit ternär en bzw. quaternären Mischoxiden bei einer Reaktionstemperatur von 400°C;
Intensität: ● = 5000-20000, ○ = 21000-50000, ● > 50000.

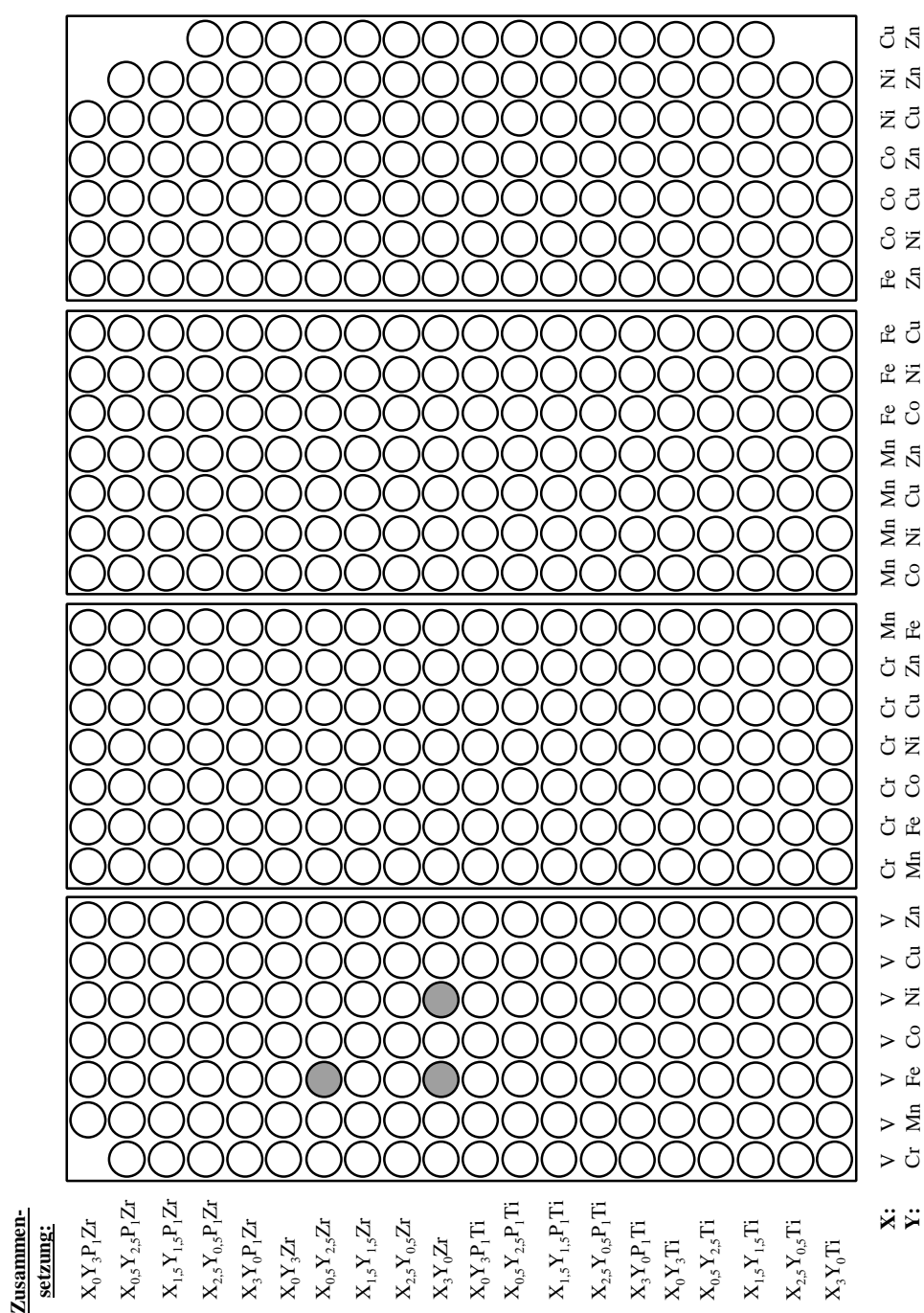


Abb. 2.51: Dihydroxybenzolbildung auf der Tränkkatalysator-Bibliothek bei einer Reaktionstemperatur von 350°C; Intensität: ● = 300-500, ○ = 600-1000, ● > 1000.

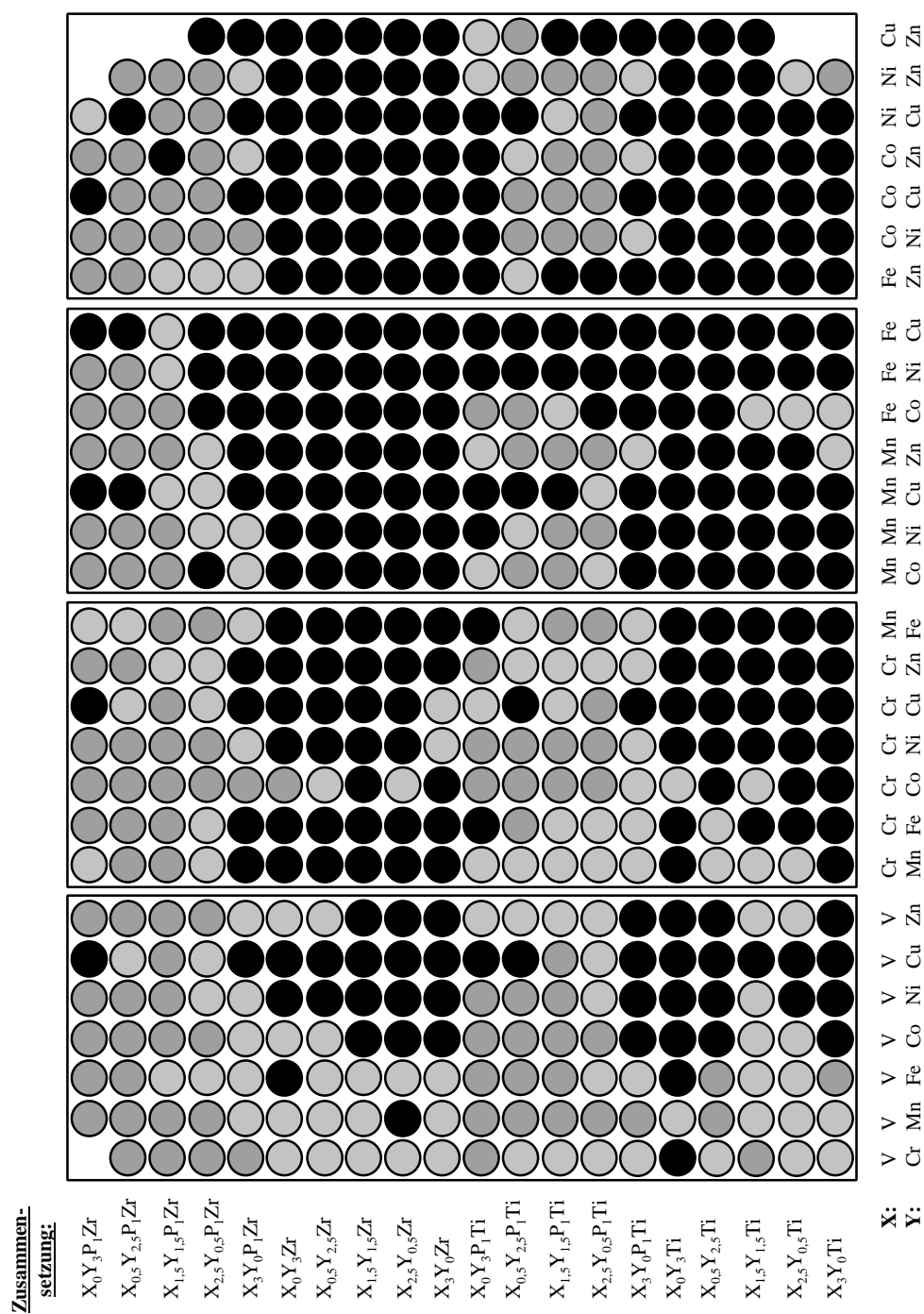
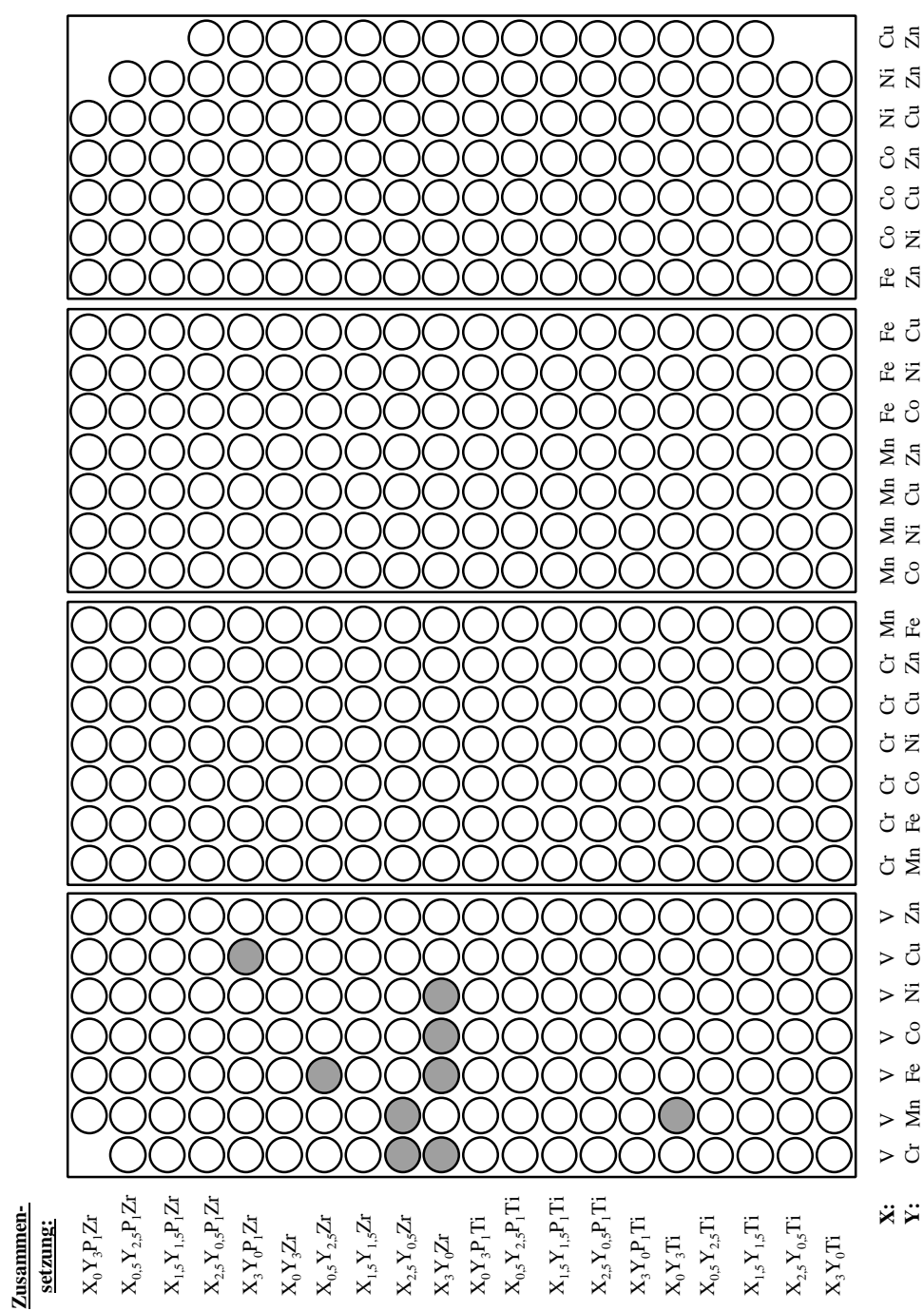


Abb. 2.52: Kohlendioxidbildung auf der Tränkkatalysator -Bibliothek bei einer Reaktionstemperatur von 400°C; Intensität: \circ = 5000-20000, \circ = 21000-50000, \bullet > 50000.



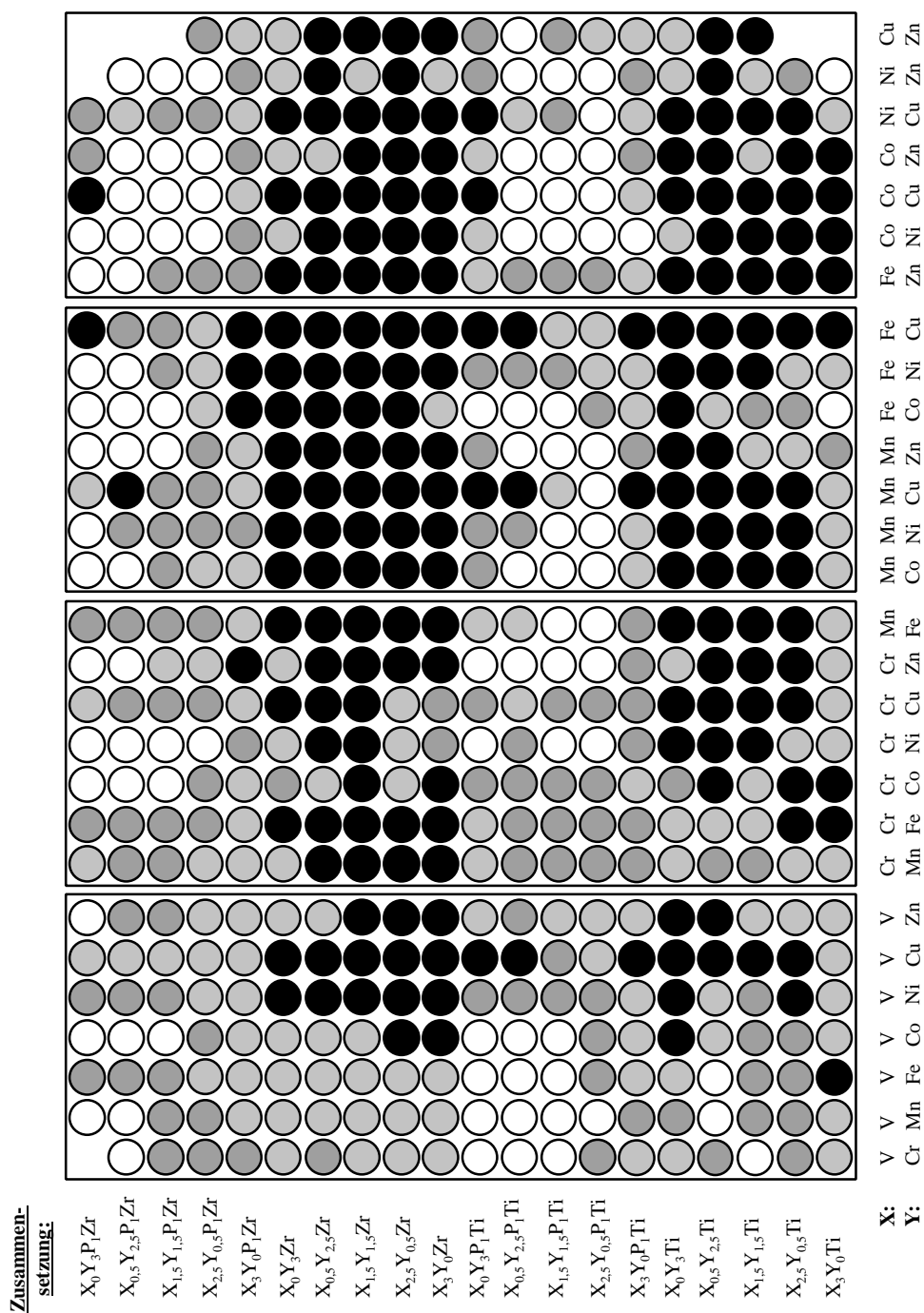


Abb. 2.54: Kohlendioxidbildung auf der Tränkkatalysator -Bibliothek bei der Benzoloxidation mit einem Luft/Wasser -Gemisch und einer Reaktionstemperatur von 400°C; Intensität: \circ = 5000-20000, \circ = 21000-50000, \bullet > 50000.

3 Experimenteller Teil

3.1 Konventionelle Katalysatordarstellung

3.1.1 AMM-Katalysatoren

Zur Darstellung der Katalysatoren auf Basis von Siliciumdioxid wurde Tetraethoxysilan (TEOS) verwendet. Die Chemikalien wurden in folgendem Verhältnis zueinander eingesetzt^[104]:

x Metallvorstufe : y $\text{Si}(\text{OEt})_4$: z $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$:

$3(x+y+z)$ EtOH : $2(x+y+z)$ H_2O : $0,35(x+y+z)$ HCl

Die Metallvorstufen wurden in Ethanol gelöst (falls nötig unter Zugabe der Säure). Dann wurde TEOS und zur Herstellung oberflächenmodifizierter Katalysatoren auch Methyltriethoxysilan (MTES) zugegeben und nach ca. 15 min Rühren langsam, tropfenweise die zur Hydrolyse benötigten Wasser- und Säuremengen.

Zur Darstellung der AMM-Materialien mit Titandioxid als Basisoxid wurden 9,60 mL (32,3 mmol) Titanetraisisopropoxid mit 30,00 mL (513 mmol) Ethanol vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde dann unter Rühren eine Lösung aus 5 μL (0,27 mmol) Wasser, 0,61 mL (7,36 mmol) Salzsäure, 20,00 mL (342 mmol) Ethanol und 0,1 mmol der Metallvorstufe gegeben (tropfenweise).

Zur Darstellung der Mischoxide auf Basis von Zirkoniumdioxid wurden 4,35 mL (9,7 mmol) Zirkoniumisopropoxid mit 3,71 mL (30 mmol) 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon als Komplexbildner^[139] 15 min gerührt. Zu dieser Lösung wurde unter Rühren eine Lösung aus 0,3 mmol Metallvorstufe in 30,00 mL (390 mmol) Isopropanol gegeben. Nach ca. 1 h wurde eine Lösung aus 0,18 mL (10 mmol) Wasser, 0,05 mL (0,6 mmol) Salzsäure und 20,00 mL (260 mmol) Isopropanol zugegeben. Die verwendeten Metallvorstufen sind in Tab. 3.1 angegeben.

Tab. 3.1: Verwendete Metallvorstufen.

Vanadium(III)-acetylacetonat	Chrom(VI)-oxid
Mangan(II)-acetylacetonat	Eisen(III)-acetylacetonat
Kupfer(II)-acetylacetonat-hydrat	Silbernitrat
Gold(III)-bromid	Natriumhexachloroplatinat
Palladium(II)-chlorid	Molybdänylacetylacetonat
Wolfram(VI)-chlorid	Orthotellursäure

Alle Sol-Gel-Ansätze wurden bis zum Erreichen des Gelpunktes mit Parafilm abgedeckt und gerührt. Die Materialien wurden nach der Trocknung in einem Fasermuffelofen unter Luftatmosphäre kalziniert. Die Aufheizgeschwindigkeit des Ofens betrug 0,5°C pro Minute. Die Temperatur wurde bei 338 K und 523 K für jeweils 3 h gehalten. Vor dem Einsatz in der katalytischen Testreaktion wurden die Materialien 15 min lang in einer Kugelmühle gemahlen. Die so erhaltenen Partikel besaßen Durchmesser von 1 - 5 µm.

3.1.2 Katalysatoren auf Basis von Vanadiumoxid

Die Darstellung der Sol-Gel-Materialien auf Basis von Vanadiumoxid wurde mit Vanadium(V)-oxidtriisopropylat als Vanadiumvorstufe durchgeführt. Die hier am Beispiel eines Materials mit der theoretischen Zusammensetzung Mn_{10}V beschriebene Synthese wurde empirisch optimiert. 162 mg (0,46 mmol) Mangan(III)-acetylacetonat werden in 5 mL Isopropanol vorgelegt und unter Rühren mit 246 µL (14 mmol) Wasser und 200 µL (3,5 mmol) konz. Essigsäure versetzt. Anschließend wird der Lösung tropfenweise 1 mL (4,1 mmol) Vanadium(V)-oxidtriisopropylat zugegeben. In allen Fällen wurde nach einigen Minuten die Bildung eines dunklen Niederschlages beobachtet. Die Lösungen wurden dann bis zur Verfestigung gerührt und anschließend nach der Trocknung bei Raumtemperatur bei 250°C kalziniert (s. 3.1.1). Als Metallvorstufen wurden die in Tab. 3.1 beschriebenen Metallsalze verwendet.

3.1.3 Sonstige Katalysatoren

Die Herstellung der literaturnachgestellten Katalysatoren ist detailliert in den entsprechenden Patenten beschrieben und wird hier nicht weiter behandelt. Daneben wurden einige Katalysatoren durch Imprägnierung eines Trägers hergestellt. Dabei wurden die entsprechenden Metallsalze in Ethanol gelöst, mit dem Trägermaterial versetzt, bei Raumtemperatur unter Rühren getrocknet und anschließend bei 250°C für 3 h kalziniert. Für die Tränkkatalysatoren wurden folgende Salze verwendet: Cäsiumchlorid, Palladiumacetylacetonat, Natriumhexachloroplatinat und Silbernitrat. Die so hergestellten Katalysatoren enthielten jeweils 0,5 Gew.% Metall.

3.2 Kombinatorische Katalysatordarstellung

3.2.1 Synthese der Sol-Gel-Bibliotheken

Die Synthese der Sol-Gel-Materialien erfolgte nach einem von J. Klein entwickelten Verfahren^[139] mit Hilfe eines Pipettierroboters und ist dort detailliert beschrieben. In Abb. 3.1 ist ein Photo des verwendeten Roboters, der vom Hersteller für Blutanalysen ausgelegt ist, dargestellt. Durch die im MPI entwickelten Aufbauten (Synthesereaktor, Vorratsbehälter) ist es möglich, bis zu 700 Sole in ca. 2,5 h herzustellen. Im Unterschied zum standardisierten konventionellen Sol-Gel-Prozeß müssen die eingesetzten Lösungen niederviskos und stabil gegen Luftfeuchtigkeit sein. Zur Stabilisierung der hydrolyseempfindlichen Alkoxide wurde der Komplexligand 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon zugegeben. Alle Alkoxidlösungen wurden als 1-molare Lösungen in Isopropanol eingesetzt. Die genauen Zusammensetzungen sind in Tab. 3.2 aufgeführt.

Tab. 3.2: Zusammensetzung der Alkoxidlösungen.

Alkoxid	Alkoxid [mL]	Isopropanol [mL]	Komplexbildner [mL]
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	1,12	3,88	–
$\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$	1,57	1,57	1,86
$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	1,49	1,65	1,86
$\text{Al}(\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu})_3$	1,04	2,11	1,86

Alle Metallsalze wurden als 0,05 -molare Lösungen in Isopropanol eingesetzt. Die dabei verwendeten Metallvorstufen sind in Tab. 3.3 aufgeführt. Die in der Tabelle mit * gekennzeichneten Salze konnten nur durch Zusatz von 100 μL Salzsäure in Isopropanol gelöst werden^[139]. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in Isopropanol wurden einige Vorstufen als Suspensionen eingesetzt.

Für die Herstellung der ternären ($\text{AMM-X}_x\text{Y}_y\text{Ti/Zr}$) bzw. quaternären ($\text{AMM-X}_x\text{Y}_y\text{P}_z\text{Ti/Zr}$) Sol-Gel-Bibliothek wurden folgende Metallsalze verwendet: $\text{V}(\text{acac})_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$, MnCl_2 , $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{Oac})_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl} \times 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 . Um die Hydrolyse und Kondensation zu katalysieren, wurde für die Materialien auf Basis von Siliciumdioxid ein Gemisch aus 19,34 mL Isopropanol und 0,66 mL konz. Salzsäure eingesetzt. Für alle anderen Basisoxide wurde eine Mischung aus 19,968 mL Isopropanol, 240 μL Wasser und 66,8 μL konzentrierter Salzsäure verwendet. Bei den quaternären Sol-Gel-Materialien wurde anstelle der Salzsäure-Mischung eine Lösung aus 10 μL 85%iger wässriger Phosphorsäure in 20 mL Isopropanol verwendet (d.h. eine 0,007 molare Lösung).

Der in den Werkstätten des MPI entwickelte Synthesereaktor (Schematische Darstellung in Abb. 3.2; Photo in Abb. 3.1) bestand aus dem Bibliotheksträger mit Bohrungen von 2 mm Durchmesser und Tiefe, einer Vitondichtung mit entsprechender Lochanordnung und einer entsprechend durchbohrten, 8 mm dicken Teflonscheibe. Diese Komponenten wurden durch eine Stahlkonstruktion aufeinandergepresst, so daß Minireaktoren mit Volumina von jeweils 28 μL entstanden. In diese Reaktoren wurden dann die Reaktionslösungen pipettiert. Dabei wurden die Alkoxidlösungen (10 μL) vorgelegt und anschließend die Metallsalzlösungen zugegeben (6 μL einer Lösung bei

den binären, insgesamt 6 μL bei den ternären bzw. quaternären Mischoxiden). Zum Schluß wurden die Säurelösungen (15 μL) zugesetzt, um die Hydrolyse und Kondensation zu starten (für die Materialien auf der Basis von Siliciumdioxid 5 μL der entsprechenden Säure, s. o.). Der Anteil der Aktivkomponenten betrug bei allen hergestellten Materialien 3 mol% bezogen auf das Matrixoxid. Die quaternären Materialien enthielten zusätzlich 1 mol% Phosphor. Die Zusammensetzung der Sole ist im folgenden am Beispiel des AMM - $\text{V}_{2,5}\text{Cr}_{0,5}\text{P}_1\text{Zr}$ beschrieben:

10 μL

$\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$ (1 mol/L in Isopropanol)

5 μL

$\text{V}(\text{acac})_3$ (0,05 mol/L in Isopropanol)

1 μL

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (0,05 mol/L in Isopropanol)

15 μL

H_3PO_4 (0,007 mol/L in Isopropanol)

Nach der Synthese wurden die Bibliotheken 2 Tage bei Raumtemperatur und 2 Stunden bei 80°C getrocknet und anschließend bei 250°C (Standardtemperaturprogramm, s. Kapitel 3.1) kalziniert.

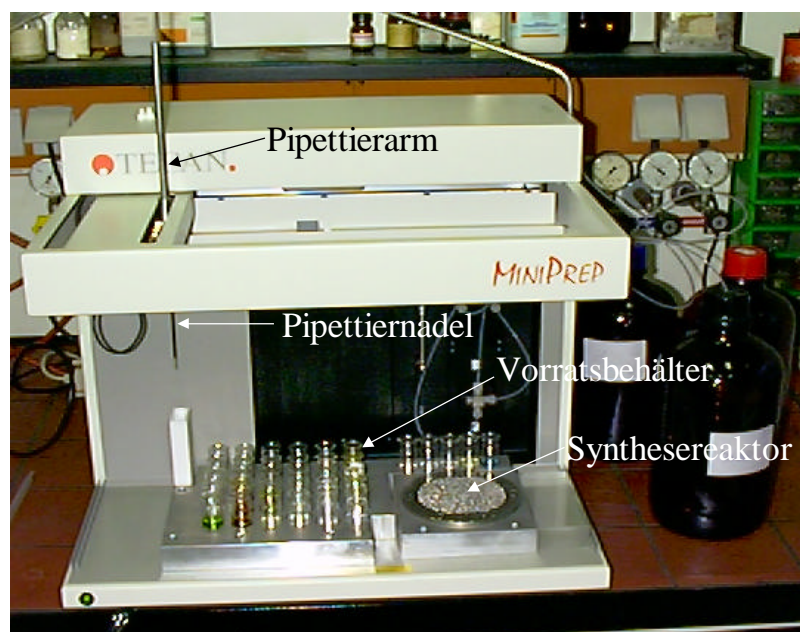


Abb. 3.1: Photo des verwendeten Pipettierroboters und der zur Sol-Gel-Synthese verwendeten Aufbauten.

Tab. 3.3: Eingesetzte Metallvorstufen (bei einem Ansatz von 20 ml entsprechen die Molmassen der Einwaage in mg; in Klammern sind die Dichten der flüssigen Substanzen aufgeführt).

Metallsalz	Molmasse [g/mol]	Metallsalz	Molmasse [g/mol]
Sc(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	230,97	SbCl ₅	299,02
TiCl ₃	154,22	TeCl ₄	269,41
Ti(O ⁱ Pr) ₄	284,26 (1,033)	La(NO ₃) ₃ ·H ₂ O	342,92
V(acac) ₃	348,28	HfCl ₄	320,3
VO ₂	82,94	WCl ₄	325,64
OV(O ⁱ Pr) ₂	244,24 (1,035)	WCl ₆	396,57
Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	400,15	ReCl ₅	363,46
CrO ₃	100,00	IrCl ₃	298,56
MnCl ₂	125,84	Na ₂ [PtCl ₆]·6H ₂ O	561,88
Mn(Oac) ₃ ·2H ₂ O	268,00	AuBr ₃	436,68
FeBr ₂	215,65	Pb(ClO ₄) ₂ ·3H ₂ O	460,14
Fe(acac) ₃	353,18	BiI ₃	589,69
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	290,88	Ce(NO ₃) ₃	326,06
Ni(Oac) ₂ ·4H ₂ O	248,73	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	548,23
CuBr	143,45	PrCl ₃ ·6H ₂ O	355,56
CuCl ₂ ·2H ₂ O	170,45	NdCl ₃ ·6H ₂ O	358,69
ZnCl ₂	136,29	Sm ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	733,01
Ga ₂ (SO ₄) ₃	427,63	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	446,07
Ge(OEt) ₄	252,84	Gd(NO ₃) ₃	451,36
AsCl ₃	181,20 (2,15)	TbCl ₃ ·6H ₂ O	373,38
SeO ₃	128,97	DyCl ₃ ·6H ₂ O	376,95
Y(NO ₃) ₃ ·H ₂ O	292,92	HoCl ₃ ·6H ₂ O	379,38
Zr(O ⁿ Pr) ₄	327,58 (1,044)	Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	443,35
NbBr ₅	492,41	TmCl ₃ ·6H ₂ O	383,39
MoO ₂ Cl ₂	198,84	Yb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	466,98
RuCl ₃ ·xH ₂ O	225,42	LuCl ₃ ·6H ₂ O	389,42
RhCl ₃ ·xH ₂ O	227,26	Th(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	569,96
Pd(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	248,38	OV(acac) ₂ *	265,16
K ₂ [PdCl ₆]	397,32	PtCl ₂ *	265,99
AgNO ₃	169,85	Mn(acac) ₃ *	352,27
In(NO ₃) ₃ ·H ₂ O	318,83	MoCl ₃ *	202,3
SnCl ₂	189,61	Mn(Oac) ₃ ·2H ₂ O*	268,00
SnCl ₄	260,51	PdCl ₂ *	177,31
SbCl ₃	228,11	Co(acac) ₃ *	356,26

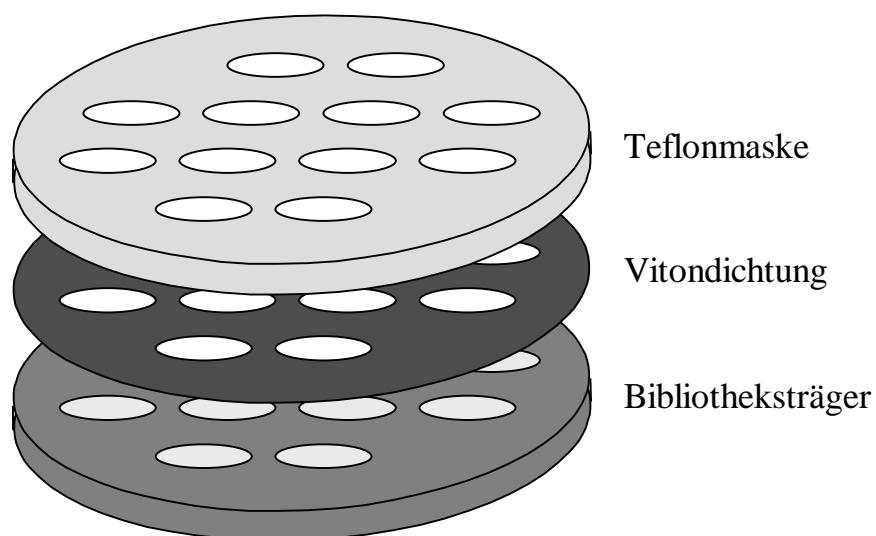


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des Synthesereaktors.

3.2.2 Synthese der Tränkkatalysatorbibliotheken

Die Herstellung der Tränkkatalysatoren wurde in dem unter 3.2.1 beschriebenen Reaktor durchgeführt. Im Bibliotheksträger wurden die Basisoxide Titandioxid und Zirkoniumdioxid vorgelegt, die entsprechenden Salzlösungen zupipettiert und das Lösungsmittel durch Trocknung entfernt. Dazu wurde jeweils der halbe Träger abgeklebt und das entsprechende Basisoxid in die offenen Bohrungen gefüllt. Überschüssiges Oxid wurde abgebürstet. Anschließend wurde die befüllte Hälfte abgeklebt und das andere Oxid entsprechend eingefüllt. Die Oxide wurden ausgewogen und durch die Anzahl der Löcher geteilt, um die Oxidmengen pro Bibliothekspunkt zu ermitteln (8,7 mg (0,11 mmol) Titandioxid und 10,8 mg (0,09 mmol) Zirkoniumdioxid). Daraus konnten dann die Volumina der Metallsalzlösungen berechnet werden, um die gleiche Zusammensetzung wie bei der ternären bzw. quaternären Sol-Gel-Bibliothek zu erhalten. Zur Imprägnierung wurden wässrige Metallsalzlösungen (0,15 mol/L) von VCl_3 , CrO_3 , MnCl_2 , FeCl_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ und ZnCl_2 eingesetzt. Zur Synthese der quaternären Materialien wurde eine wässrige 0,1 -molare Phosphorsäure eingesetzt. Die mit dem Pipettierroboter zugegebenen Lösungsvolumina

sind in Tab. 3.4 aufgelistet. Die Trocknung der Bibliothek erfolgte analog zu den Sol-Gel-Bibliotheken.

Tab. 3.4: Pipettiervolumina für die Tränkkatalysatorbibliothek.

Titandioxidkatalysatoren (Volumina in μL)			Zirkoniumdioxidkatal. (Volumina in μL)		
Metall X	Metall Y	H_3PO_4	Metall X	Metall Y	H_3PO_4
22,8	0,0	0,0	18,0	0,0	0,0
19,0	3,8	0,0	15,0	3,0	0,0
11,4	11,4	0,0	9,0	9,0	0,0
3,8	19,0	0,0	3,0	15,0	0,0
0,0	22,8	0,0	0,0	18,0	0,0
22,8	0,0	11,0	18,0	0,0	9,0
19,0	3,8	11,0	15,0	3,0	9,0
11,4	11,4	11,0	9,0	9,0	9,0
3,8	19,0	11,0	3,0	15,0	9,0
0,0	22,8	11,0	0,0	18,0	9,0

3.3 Katalysatorcharakterisierung

3.3.1 Physisorptionsmessungen

Die Physisorptionsmessungen zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen und Porengrößenverteilungen wurden von H. Bretinger am MPI für Kohlenforschung durchgeführt. Die Argon-Adsorptionsisothermen wurden bei der Temperatur von flüssigem Argon (87,5 K) mit einem Gerät vom Typ Omnisorp 360 der Firma Coulter mittels statisch volumetrischer Technik durchgeführt. Vor der Messung wurden die Proben bei einer Temperatur von 523 K für 12 h bei 1×10^6 Torr ausgeheizt. Das Totvolumen wurde vor der Messung mit Helium bestimmt. Mit der Methode von Horváth-Kawazoe^[156] wurde die Porenverteilung und mit der BET-Methode^[157] die Oberfläche im niedrigen Druckbereich ($p/p^\circ = 0,008-0,01$) bestimmt.

Zur schnellen Bestimmung von Katalysatoroberflächen wurde ein Gerät des Typs Sorpty 1750 der Firma Fisons verwendet. Die Probe wurde vor der Messung bei 523 K ausgeheizt und evakuiert. Die Messung erfolgt durch Adsorption von Stickstoff in flüssigem Stickstoff (77,3 K) kontinuierlich bis zu einem stationären Gleichgewichtsdruck von 135 mbar. Die Oberfläche wurde nach der BET-Ein-Punkt-Methode aus einer Adsorptionsmessung berechnet, die an einem einzelnen Punkt im linearen Bereich der Isotherme durchgeführt wird ^[159].

3.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden nach der Debye-Scherrer-Technik von S. Palm in der Röntgenabteilung des MPI für Kohlenforschung in einem Diffraktometer des Typs STOE STADI 2/PL mit einem Flächenzählerdetektor (PSD1, STOE) aufgenommen. Die fein gemahlenen Katalysatorproben wurden in Quarzglaskapillaren (0,5 mm Durchmesser, 2-3 cm Füllhöhe) eingefüllt. Die Messungen erfolgten in einem Bereich von $2\theta = 10-80^\circ$ mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung. Bei allen Spektren wurden die Reflexe der Quarzglaskapillare herausgemittelt und es wurde eine Grundlinienkorrektur durchgeführt.

3.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenrückstreuanalytik

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden von C. Lettmann am MPI für Kohlenforschung an einem Transmissionselektronenmikroskop mit Feldemissionskathode (200 kV Anregungsspannung, Punktauflösung von 0,23 nm) des Typs HF-2000 TEM der Firma Hitachi durchgeführt. Zusätzlich war das Transmissionselektronenmikroskop mit einer Röntgenrückstreuanalysensonde (Noran-EDX, Si(Li)Detektor) zur EDX-Analyse ausgestattet. Zur Probenpräparation wurden die Katalysatoren gemörsert und in Methanol (99%) aufgeschlämmt. Die Suspension wurde durch Tränken auf einen Probenträger (Cu-Grid, 400 mesh, 3 mm Durchmesser, holey-carbon-Beschichtung) aufgebracht.

3.3.4 Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Röntgenfluoreszenzspektren wurden an einem Gerät des Typs EAGLE μ Probe der Firma Röntgenanalytik Meßtechnik von G. Kirsten am MPI für Kohlenforschung aufgenommen. Die konventionell hergestellten Proben wurden in einen Plexiglasprobenhalter gefüllt und dieser wurde auf den beweglichen X-Y-Z-Tisch in die Meßkammer montiert. Die Katalysatoren der kombinatorisch hergestellten Katalysatorbibliotheken wurden direkt auf dem Bibliotheksträger untersucht. Die anregende Strahlung der Röntgenröhre (Anodenmaterial: Rhodium, max. Spannung 40 kV) wurde über eine Kapillare in einem Winkel von 60° auf die Proben gelenkt. Die Fluoreszenzstrahlung der Proben wurde mit einem energiedispersen Si(Li) -Detektor, der ebenfalls in einem 60° -Winkel zum Probentisch an gebracht ist, erfaßt. Die Auswertung mit Hilfe der Software erfolgte unter standardfreien Bedingungen unter Heranziehung unterschiedlicher Anregungsempfindlichkeiten.

3.3.5 Infrarotspektroskopie

FTIR-Spektren wurden in diffuser Reflexion (DRIFT) mit einem Bruker IFS 48 Spektrometer aufgenommen. Das Spektrometer ist mit einer heizbaren und evakuierbaren Probenzelle (Harrick HVC), die in einer Harrick Diffuse -Reflection-Unit DRA-XX eingebaut ist, ausgestattet. Zur Probenpräparation wurden 20 mg Katalysatorpulver mit 180 mg KBr in einem Achatmörser zermahlen. Die Mischung wurde in die Probenzelle gefüllt und für 12 h im Argonstrom bei 673 K ausgeheizt, um Wasser und Oberflächensilanolgruppen zu entfernen. Die Messung wurde bei 303 K durchgeführt. Die Spektren wurden mit einer spektralen Auflösung von 2 cm^{-1} bei 200 Scans aufgenommen und mit Hilfe eines Hintergrundspektrums des reinen KBr korrigiert. Die experimentellen Daten wurden durch Verwendung der Kubelka -Munk Funktion^[173] dargestellt.

3.4 Gasphasenoxidation im Strömungsrohr

3.4.1 Gasphasenoxidation ohne Katalysator - Autoxidation

Die Versuche wurden in der in Abb. 3.3 dargestellten Anlage durchgeführt. Die verwendeten Reaktoren wurden in der Feinmechanik des MPI für Kohlenforschung von H.-W. Schmidt konstruiert und gebaut. Die Konstruktionszeichnungen der einzelnen Reaktoren befinden sich im Anhang. Die Oxidationen wurden in einem Quarzglasrohr von 7 mm Innendurchmesser (9 mm Außendurchmesser), welches sich in dem umgebenen Stahlmantel befand, durchgeführt. Der hier dargestellte Reaktor besitzt drei separat regelbare Heizzonen, wobei die oberste als Vorheizung bis zu einer Temperatur von 500°C und die anderen beiden bis zu 900°C beheizt werden können. Die Dosierung der Edukte erfolgte über elektronische Massendurchflußregler, wobei Benzol und Wasser flüssig zudosiert wurden und erst in der Vorheizzone des Reaktors verdampften. Um den für die Massendurchflußregler erforderlichen Vordruck zu erreichen, wurden die flüssigen Edukte aus einem unter Druck (Stickstoffdruck) stehenden Vorratsautoklaven zudosiert. Die Reaktionstemperaturen wurden im Reaktorinnenrohr mit quarzglasummantelten Ni-Cr-Ni-Thermoelementen gemessen. Zur Regelung der Temperaturen und der Eduktströme sowie zur kontinuierlichen Aufzeichnung der Temperaturen, Volumenströme, des Druckes und des Kohlendioxidgehaltes des Produktstromes wurde ein MSR-Manager der Firma HiTec Zang verwendet. Mit diesem Gerät wurden die verschiedensten Meß- und Regeleinrichtungen zentral über einen PC und die entsprechende Software gesteuert. Der MSR-Manager verfügte zu diesem Zweck über analoge und digitale Ein- und Ausgänge sowie über Heizungs- und Temperaturregelungen. Mit dieser Anlage konnten auch Steuerprogramme ausgeführt werden, um Versuche vollautomatisch durchführen zu können. Der Druck im Strömungsrohrreaktor wurde manuell an einem Überströmventil am Ende des Reaktors eingestellt. Die flüssigen Produkte wurden hinter dem Überströmventil in einer Kühlfalle auskondensiert und mittels Gaschromatographie analysiert. Der Kohlendioxid-, Kohlenmonoxid- und der Sauerstoffgehalt der gasförmigen Produkte wurde mit entsprechenden Sensoren bestimmt. Daneben konnte die

Produktzusammensetzung wahlweise auch mit einem Massenspektrometer (Thermostar GSD 300 T) am Reaktorausgang bestimmt werden. Aus Sicherheitsgründen wurden die Versuche im Technikum des MPI für Kohlenforschung in speziell gesicherten Räumen durchgeführt. Dabei durfte der Druck nur eingestellt werden, wenn der Reaktor eine Temperatur unterhalb der Reaktionstemperatur hatte. Alle anderen Einstellungen wurden außerhalb des gesicherten Raumes vorgenommen. Die Probenentnahme erfolgte erst, wenn sich stationäre Bedingungen eingestellt hatten, was am zeitlichen Verlauf des Kohlendioxidgehaltes und des Druckes zu erkennen war.

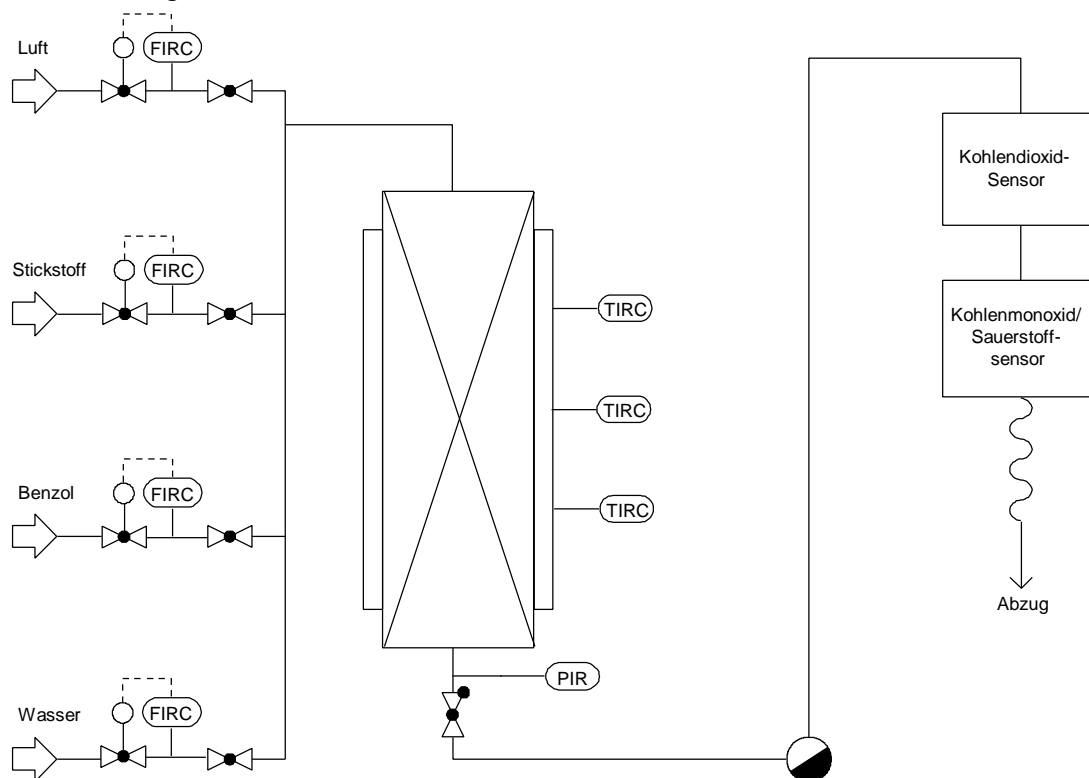


Abb. 3.3: Versuchsanlage für die Gasphasenoxiationsuntersuchungen von Benzol mit Luftsauerstoff unter Druck.

Das Quarzglasinnenrohr des Reaktors sowie die Quarzglasummantelungen der Thermoelemente wurden vor dem Einbau in die Versuchsanlage mit konz. Salpetersäure, Wasser und Aceton gereinigt. Nach dem Zusammenbau des Reaktors wurde die Vorheizung auf 300°C eingestellt. Die Temperatur in der Reaktionszone (mittlere Heizzone) wurde zum Anfahren des Reaktors ebenfalls auf 300°C gebracht. Die unterste Zone wurde nur in Reaktionen in denen die Produkte massenspektrometrisch verfolgt wurden auf einer Temperatur von 300°C gehalten. Der Gesamtvolumenstrom und die Verweilzeit wurden mit der Vereinfachung berechnet,

daß sich alle Edukte als ideale Gase verhalten. Nach der Zudosierung der Eduktströme wurde mit der Einstellung des Druckes so lange gewartet, bis sich stationäre Bedingungen eingestellt hatten. Bei konstantem Druck wurde dann die Temperatur langsam auf Reaktionstemperatur hochgefahren. Die Probenentnahme erfolgte unter stationären Bedingungen.

3.4.2 Gasphasenoxidation im katalytischen Festbettreaktor

Sämtliche Katalysatorversuche wurden in der in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Versuchsanlage durchgeführt. In einem typischen Experiment wurden 100 mg des in der Kugelmühle gemahlenen Katalysators im Mörser mit 900 mg Quarzsand gemischt und mit Hilfe von salpetersäuregereinigter Quarzglaswolle in der Reaktionszone direkt unter dem Thermoelement fixiert. Die Höhe der Katalysatorschüttung betrug dabei ca. 1 cm. Das Quarzglasinnenrohr des Reaktors wurde an einem Ende mit Teflonband zur Reaktorwand hin abgedichtet. Nach dem Zusammenbau des Reaktors wurde der Katalysator für mindestens 2 h bei 500°C in einem Luftstrom von 20 mL/min ausgeheizt. Nach dem Abkühlen des Reaktors auf 250°C (Vorheizung während des gesamten Versuches 250°C) wurden die Eduktströme eingestellt. In einem typischen Vorversuchsexperiment wurde ein Luftstrom von 42,2 mL/min(g.) und ein Benzolstrom von 4 mL/h(fl.) eingestellt. Das entspricht einem Benzol/Sauerstoffverhältnis von 2 und einer Verweilzeit in der Katalysatorschüttung von ca. 0,3 s (bei 500°C). Nach Einstellung stationärer Bedingungen wurde die Temperatur in 50°C -Schritten bis 550°C erhöht (in zeitlichen Abständen von ca. 45 min) und bei jeder Temperatur eine Probe für die gaschromatographische Analyse aufgefangen sowie die Meßwerte der Gassensoren notiert.

3.4.3 Pulsexperimente

Die Pulsexperimente wurden in der in Kapitel 2.5.4 beschriebenen Versuchsanlage von M. Stöckmann am MPI für Kohlenforschung durchgeführt. Die Steuerungs- und

Dosierungseinrichtungen waren identisch mit den unter 3.4.1 und 3.4.2 beschriebenen. Die Analyse der Produkte erfolgte mit einem Massenspektrometer (Thermostar GSD 300 T). Da die Versuche bei Normaldruck durchgeführt wurden, konnte auf ein Überströmventil am Ende des Reaktors verzichtet werden, so daß die Kapillare des Massenspektrometers direkt im Reaktor fixiert werden konnte. Die Pulsanlage wurde auf drei verschiedene Weisen betrieben:

- Der Katalysator wurde im Luftstrom ($0,055 \text{ mol O}_2/\text{min}$) beladen und anschließend wurden alle 30 s im Stickstoffstrom (50 mL/min) $0,005 \text{ mmol}$ Benzol auf den Katalysator gepulst.
- Synthetische Luft ($0,055 \text{ mol O}_2/\text{min}$) wurde durch den Reaktor geleitet und im Luftstrom ($0,055 \text{ mol O}_2/\text{min}$) wurden alle 30 s Benzolpulse von $0,005 \text{ mmol}$ auf den Katalysator gegeben.
- Benzol ($0,017 \text{ mol/h}$) wurde im Stickstoffstrom ($0,22 \text{ mol/min}$) durch den Reaktor geleitet, während Luft ($0,055 \text{ mol O}_2/\text{min}$) auf den Katalysator gepulst wurde.

Die Katalysatormenge wurde so gewählt, daß mit einem Benzolpuls theoretisch 10% der aktiven Zentren bedeckt wurden ($0,05 \text{ mmol}$ aktive Zentren). Der Katalysator wurde mit Quarzwolle im Reaktionsrohr befestigt und für 12 h im Luftstrom ausgeheizt. Die Pulseexperimente wurden bei einer Reaktionstemperatur von 500°C durchgeführt.

3.4.4 Adsorptions/Desorptionsversuche

Die Adsorptions/Desorptionsversuche wurden in der unter 3.4.2 beschriebenen Versuchsanlage bei Normaldruck durchgeführt. Aus diesem Grunde konnte auf das Überströmventil verzichtet werden, so daß die Massenspektrometerkapillare direkt in der beheizten Zone im Reaktor fixiert werden konnte. Die Versuche zur Benzoldesorption wurden folgendermaßen durchgeführt: 200 mg Katalysator wurden mit 800 mg Quarzsand verdünnt und im Reaktor fixiert. Danach wurde der Katalysator bei 500°C 2 h im Luftstrom ausgeheizt. Anschließend wurde die Luft über Nacht bei 300°C durch einen Stickstoffstrom (25 mL/min) verdrängt. Bei 300°C wurde dann für 30 min zusätzlich Benzol (5 mL/min (fl.)) über den Katalysator geleitet. Nach Abschalten des Benzolstroms wurde gewartet, bis der Benzolionenstrom im Massenspektrometer

abgeklungen war und anschließend die Temperaturrampe von 300 -550°C durchfahren. Dabei wurde die Temperatur in 50°C-Schritten erhöht, wobei diese jeweils 5 min lang gehalten wurden. Die Ionenströme der relevanten Masse/Ladung -Verhältnisse wurden während der gesamten Reaktionszeit kontinuierlich aufgezeichnet.

Die Versuche zur Phenoldesorption wurden entsprechend durchgeführt. Zur Adsorption des Phenols wurden 150 mg Phenol mit Quarzwolle vor dem Katalysatorbett fixiert und das Phenol anschließend im Stickstoffstrom bei 300°C verdampft. Nach Abklingen des Phenolionenstroms konnten die Desorptionsversuche durchgeführt werden. Die Desorption des Phenols im Luftstrom erfolgte mit 25 mL/min synthetischer Luft, die im Stickstoff/Wasser-Strom mit 25 mL/min Stickstoff und 1 mL/min(fl.) Wasser.

3.5 Gasphasenoxidation im kombinatorischen Maßstab

Der allgemeine Aufbau der Versuchsanlage und die Erweiterung der Versuchsanlage für die selektive Oxidation von Benzol sind in Kapitel 2.6 detailliert beschrieben. Nachfolgend werden die Versuchsbedingungen der einzelnen Untersuchungen beschrieben. Der Reaktor und die Kapillarheizungen wurden in den Werkstätten des MPI von H.-W. Schmidt entwickelt und gebaut.

Die Versuche zur Propenoxidation auf der Pulverkatalysatorbibliothek wurden in Zusammenarbeit mit J. Klein, MPI für Kohlenforschung, mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers (Balzers QMS 450) durchgeführt. Die Auswertung der Spektren erfolgte nach Subtraktion des Eduktspektrums, das vor der Abrasterung der Katalysatoren auf einem Bibliothekspunkt ohne Katalysator aufgenommen wurde. Der Gesamtvolumenstrom bei diesen Untersuchungen betrug 7 mL/min und das Propen/Luft-Verhältnis 0,4. Die Meßzeit pro Katalysatorpunkt betrug 1 min. Die Versuche wurden bei Reaktionstemperaturen von 250-550°C durchgeführt.

Die Propenhydrierungen erfolgten analog mit einem Gesamtvolumenstrom von 3,5 mL/min, einer Reaktionstemperatur von 70°C und einem Propen/Wasserstoff-Verhältnis von 0,4.

Die Oxidationsuntersuchungen auf den robotersynthetisierten Materialbibliotheken wurden mit Hilfe eines Sektorfeldmassenspektrometers (AMD Intectra Sektorfeld -MS; Abb. 3.4) durchgeführt. Die Auswertung der Spektren erfolgte analog den oben beschriebenen Versuchen. In den Spektren wurden anstelle der Ionenströme der einzelnen m/z -Verhältnisse softwarebedingt Intensitäten aufgetragen, die proportional zu den Ionenströmen sind. Da der Gesamtionenstrom, der bei dem Sektorfeld -MS mit aufgezeichnet wurde, während einer Messung auf den Bibliothekspunkten einen anderen Wert hatte als während der Fahrbewegung des Roboters, war eine Zuordnung der Massenspektren zu den einzelnen Katalysatoren möglich. Der Gesamtvolumenstrom betrug bei allen Untersuchungen 2 mL/min.

Die Propenoxidation wurde bei einer Temperatur von 500°C und einem Propen/Luft -Verhältnis von 0,4 (Propen/Sauerstoff = 2) durchgeführt. Die Meßzeit pro Katalysatorpunkt betrug 30 s und die Fahrzeit des Roboters ca. 1 min.

Die Änderungen an der Versuchsanlage für die Benzoloxidation gegenüber der Propenoxidation sind in Kapitel 2.6.5 detailliert beschrieben. Die Meßzeit pro Katalysatorpunkt betrug 1 min und das Benzol/Sauerstoff-Verhältnis bei einem Gesamtvolumenstrom von 2 mL/min 2. Die Versuche wurden bei Temperaturen von 350 und 400°C durchgeführt. Die Versuche mit Wasser im Reaktionsgemisch wurden mit einem Benzol/Wasser/Sauerstoff-Verhältnis von 1/2/0,5 durchgeführt. Dabei wurde das Wasser ebenfalls mit einer Spritzenpumpe zudosiert.



Abb. 3.4: Photo des verwendeten AMD-Sektorfeldmassenspektrometers.

3.6 Gaschromatographische Bestimmung von Phenol

Die gaschromatographische Quantifizierung von Phenol und seinen Folgeprodukten kann durch die Anwesenheit des entstehenden Reaktionswassers und der wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung zu fehlerhaften Ergebnissen führen. Das Wasser hat einen negativen Einfluß auf das Trennverhalten der Säule und kann die Flammentemperatur des Flammenionisationsdetektors herabsetzen, wodurch niedrigere Phenolmengen als die real vorhandenen gefunden werden. Deshalb war eine Silylierung der Proben erforderlich.

Eine Probenmenge von 150-200 mg wurde in ein GC-Gläschen eingewogen und mit Trockeneis gekühlt. Dann erfolgte die tropfenweise Zugabe von 1 mL des Silylierungsmittels N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA). Die Probe wurde verschlossen und zur vollständigen Umsetzung des Silylierungsmittels 30 min

lang bei 353 K in einem Trockenschrank aufbewahrt. Anschließend wurden die Gaschromatogramme aufgenommen. Die Benzolumsätze und Phenolausbeuten wurden in mol% berechnet.

Gerät:

Fisons GC 8000 series mit AS 800

Säule: 30 m RTX-200

Detektor: FID

Temperaturprogramm: 60°C, 3 min Haltezeit, 60°C 6°C/min 210°C,
210°C 30°C/min 320°C

Trägergas:

Stickstoff

Die Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten wurden, unter Berücksichtigung des entstandenen Kohlendioxids und Kohlenmonoxids, bezogen auf umgesetztes Benzol berechnet. Dabei gilt: Selektivität [%] = (Ausbeute [mol%]/Umsatz [mol%]) x 100%

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit sollte die Entwicklung eines heterogenen Katalysators für die Umsetzung von Benzol zu Phenol sein. Dabei sollte Luftsauerstoff als kostengünstiges und leicht verfügbares Oxidationsmittel in einem Gasphasenprozeß eingesetzt werden, um die Probleme von Flüssigphasenreaktionen zu vermeiden. Parallel zu den mit konventionellen Methoden durchgeführten Versuchen sollte eine Methode entwickelt werden, die es erlaubt, kombinatorisch hergestellte Katalysatorbibliotheken schnell und zuverlässig auf katalytische Eigenschaften zu testen.

Für die Direktoxidation von Benzol mit Luftsauerstoff wurde eine Anlage aufgebaut, die es ermöglichte, Gasphasenversuche im Strömungsrohr in großen Druck- und Temperaturintervallen durchzuführen und die flüchtigen Produkte mittels Gaschromatographie, Massenspektrometrie und verschiedener Sensoren zu bestimmen. Da die Bildung von Phenol aus Benzol und Luft bei hohen Temperaturen bekannterweise auch ohne Katalysator erfolgt, wurde zuerst diese Autoxidationsreaktion detailliert untersucht. Die Ergebnisse dienten als Referenz, um die der Versuche mit Katalysator richtig interpretieren zu können. Durch eine breite Variation der Versuchsparameter Druck, Temperatur, Verweilzeit und der Eduktstromzusammensetzung konnten Ergebnisse erzielt werden, die über dem derzeitigen Stand der Forschung bezüglich der Autoxidation lagen. In den zur Bestätigung der Versuche aufgestellten Massenbilanzen und daraufhin durchgeführten massenspektrometrischen und sensorischen Untersuchungen konnte allerdings eine starke Kohlenmonoxidbildung beobachtet werden, die in den vorher durchgeführten Versuchen aufgrund fehlender Analytik nicht detektiert werden konnte. Die höchsten in der Autoxidation gefundenen Phenolausbeuten und -selektivitäten lagen mit 3,53 mol% und 31,3% im Bereich der in der Literatur beschriebenen Werte, so daß eine weitere Optimierung der Versuchsparameter nicht sinnvoll erschien.

Für die Katalysatorvorversuche wurden verschiedenste Katalysatoren auf der Basis eines Sol-Gel-Prozesses hergestellt und charakterisiert. Daneben wurden auch

Katalysatoren, die technisch in anderen Oxidationsreaktionen verwendet werden, in der Oxidation von Benzol eingesetzt. In einer ersten Versuchsreihe zeigte sich, daß von den untersuchten Katalysatoren nur mit den vanadiumhaltigen Produkte der selektiven Oxidation gebildet wurden. Hauptprodukt war in allen Fällen Kohlendioxid. Entsprechende Versuche bei einem Druck von 5 bar führten ausnahmslos zur Totaloxidation des Benzols. Da nur mit dem AMM- V_3Si Phenol (Phenolausbeute 0,27 mol%) gebildet wurde, wurde die Zusammensetzung und die Porenstruktur dieses Sol-Gel-Katalysators in weiten Bereichen variiert. Daneben wurden die Versuchsparameter Temperatur, Verweilzeit und Eduktstromezusammensetzung optimiert. Durch diese Versuche konnte die Phenolausbeute allerdings nur geringfügig auf 0,35 mol% bei Verwendung eines AMM- $V_3W_{1,5}Si$ gesteigert werden.

Der Katalysator AMM- V_3Si wurde eingehend physikochemisch charakterisiert und seine amorphe, rein mikroporöse Porenstruktur nachgewiesen. Das aktive Metall Vanadium war homogen ohne Ausbildung von Vanadiumdomänen in der Siliciumdioxidmatrix eingebaut.

Durch eine Änderung der Reaktionsführung wurde am AMM- V_3Si überprüft, ob es möglich ist, die Phenolbildung unter Verwendung von Gittersauerstoff (d.h. Ausschluß von Gasphasensauerstoff) gegenüber der Totaloxidation zu favorisieren. In entsprechenden Pulsexperimenten konnte aber weder eine Phenol-, noch eine Kohlendioxidbildung nachgewiesen werden. Eine Beteiligung des Gittersauerstoffs an der Oxidation von Benzol konnte allerdings nicht ausgeschlossen werden, da eventuell gebildetes Phenol auf der Katalysatoroberfläche so stark adsorbiert gewesen sein könnte, daß es unter den Reaktionsbedingungen nicht desorbierte und damit nicht detektiert werden konnte. Dagegen war die Anwesenheit von Gasphasensauerstoff notwendig, damit die Totaloxidation von Benzol bzw. von gebildetem Phenol ablaufen konnte.

Um zu überprüfen, wie stark Benzol bzw. Phenol auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert, wurden Desorptionsversuche durchgeführt. Es stellte sich heraus, das Benzol bereits bei einer Temperatur von 450°C, Phenol aber erst ab einer Temperatur von 500°C im Inertgasstrom vom AMM- V_3Si desorbiert. Analoge Versuche im Luftstrom

ergaben, daß Phenol weit unterhalb seiner Desorptionstemperatur zu Kohlendioxid weiteroxidiert und nicht unzersetzt vom Katalysator desorbierbar ist. Wasser konnte zwar die Desorptionstemperatur im Inertgasstrom auf 450°C herabsetzen, nicht aber die Totaloxidation bei Anwesenheit von Gasphasensauerstoff verhindern. Ein effektiver Katalysator sollte gebildetes Phenol bei Temperaturen desorbieren, bei denen noch keine Totaloxidation stattfindet.

Insgesamt wurde mit den konventionellen Methoden kein Katalysatorsystem gefunden, das den derzeit industriell durchgeführten Cumol -Prozeß zur Darstellung von Phenol ablösen könnte. Alle Versuche deuten darauf hin, daß im ersten Schritt der Oxidation am AMM-V₃Si Phenol gebildet wird, dieses aber unter den Reaktionsbedingungen sofort zum Kohlendioxid weiteroxidiert wird. Durch eine geeignete Reaktionsführung sollte es aber möglich sein, die Ausbeute und Selektivität bezüglich des Phenols zu erhöhen. Dabei bietet sich der Einsatz von inerten Substanzen im Reaktionsgemisch an, um die Desorption des gebildeten Phenols zu erleichtern. Die Reaktion könnte auch im Teilfließbetrieb durchgeführt werden, in dem sich an eine kurze Reaktionsphase eine Regenerationsphase des Katalysators durch die Abtrennung des entstandenen Phenols durch Extraktion oder durch Ausheizen im Inertgasstrom anschließt. Gleichmäßige Produktströme könnten durch die Verwendung einer Reaktoratterie erreicht werden.

Es wurde eine Methode der orts aufgelösten Massenspektrometrie entwickelt, die es erlaubt, Aussagen über Produktselektivitäten in Gasphasenreaktionen auf kombinatorisch hergestellten Katalysatorbibliotheken zu machen. In der entwickelten Versuchsanlage wurden die Katalysatoren aus einem Kapillarbündel mit den Edukten überströmt und die Produkte durch eine Kapillare zum Massenspektrometer abgesaugt. Die Ortsauflösung wurde durch einen Pipettierroboter erreicht, dessen Pipettiernadel durch das Kapillarbündel ausgetauscht wurde. Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode konnte am Beispiel der selektiven Oxidation von Propen auf einer Pulverkatalysatorbibliothek mit Katalysatormassen von jeweils 2 mg gezeigt werden. Die Ergebnisse stimmten gut mit den in Strömungsrohrversuchen erhaltenen überein. Durch Verwendung eines Sektorfeldmassenspektrometers konnten Selektivitätsunterschiede auch auf robotersynthetisierten Bibliotheken mit geringeren Katalysatormassen und äußeren Oberflächen beobachtet werden. Durch Erweiterung

und Optimierung der Versuchsanlage konnte diese Methode auch für den Hochdurchsatztest von Katalysatoren bei der Oxidation von Benzol eingesetzt werden. Es konnten Bibliotheken mit bis zu 560 Katalysatoren pro Tag untersucht werden. Ein großes Problem war hierbei die Auswertung der Massenspektren, die manuell erfolgte. Eine Automatisierung der Datenauswertung ist für die Zukunft unerlässlich, da diese den größten Teil der Zeit in Anspruch nahm und bei einer Erhöhung der Versuchszahlen manuell nicht mehr zu bewältigen ist.

Die Benzoloxidation wurde auf robotersynthetisierten Sol-Gel-Bibliotheken mit binären, ternären und quaternären Mischoxiden sowie auf Tränkkatalysatorbibliotheken durchgeführt. Dabei wurde auf den Sol-Gel-Bibliotheken nur Totaloxidation bei 350 und 400°C beobachtet. Diese Ergebnisse stimmen mit den in konventionell durchgeführten Strömungsrohrversuchen erhaltenen überein. Auf der Tränkkatalysatorbibliothek konnte auf vanadiumhaltigen Zirkoniumdioxidkatalysatoren die Bildung von Dihydroxybenzolen (mit niedrigen Selektivitäten) detektiert werden. Eine verstärkte Bildung dieser Produkte oder eine Phenolbildung konnte auch durch den Zusatz von Wasser zum Reaktionsgemisch nicht erreicht werden.

Auch mit der Methode des Hochdurchsatztests wurde bisher kein Katalysator gefunden, der eine ausreichende Selektivität bezüglich der Phenolbildung zeigt. Auf den vorhandenen Katalysatorbibliotheken sollten weitere Versuche unter Variation der Bedingungen durchgeführt werden, wie z. B. der Zusatz von inerten Substanzen im Reaktionsgemisch, um die Desorption von Phenol zu favorisieren. Bei höheren Reaktionstemperaturen sollten Bibliotheken mit einem Aluminiumträger verwendet werden, der sich unter den Reaktionsbedingungen mit einer inerten Oxidschicht überzieht. In weiteren Bibliotheken sollten auch Elemente wie Blei, Tellur, Bor und Silber miteinander kombiniert werden, da diese in der Patentliteratur in Phenolkatalysatoren beschrieben werden. Sollten bei diesen Versuchen aktive Katalysatoren gefunden werden, so würde sich im ersten Schritt eine Optimierung auf kombinatorischen und im zweiten Schritt auf konventionellen Wege anschließen.

5 Anhang

5.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
acac	Acetyacetonat
AMM	Amorphes Mikroporöses Mischoxid
amu	atomic units
ber.	berechnet
BET	Methode nach Brunauer, Emmett und Teller
bez.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
ca.	circa
d.h.	das heißt
DRIFTS	Diffus-Reflexions-FTIR-Spektroskopie
EDX	energiedispersive Röntgenrückstreuanalytik
EtOH	Ethanol
FID	Flammenionisationsdetektor
fl.	flüssig
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot Technik
ca.	circa
g	Gramm
GADDS	General Area Detector Diffraction Spectroscopy
GC	Gaschromatographie
Gew. %	Gewichtsprozent
h	Stunde
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
IR	Infrarot
K	Kelvin
kg	Kilogramm

L	Liter
MCM-41	Mobil Catalyst Material
min	Minute
Mio.	Millionen
mL	Mililiter
mmol	Millimol
mol-%	Molmassenprozent
MPa	Megapascal
MPI	Max-Planck-Institut
MS	Massenspektrometrie bzw. Massenspektrometer
MSTFA	N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid
MTES	Methyltriethoxysilan
nm	Nanometer
Oac	Acetat
ⁱ PrOH	iso-Propanol
RFA	Röntgenfluoreszenzspektroskopie
s	Sekunde
sog.	sogenannt
s. o.	siehe oben
s. u.	siehe unten
t	Tonne
Tab.	Tabelle
TEOS	Tetraethoxysilan
TS	Titansilicalit
u. a.	unter anderem
Unbek.	Unbekannt
vgl.	vergleiche
VS-1	Vanadiumsilicalit -1
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
z. B.	zum Beispiel

5.2 Verzeichnis der verwendeten Chemikalien

Die zur Herstellung der Katalysatoren und zur Durchführung der Standardreaktionen benutzten Chemikalien sind in Tab. 5.1 aufgeführt.

Tab. 5.1: Verzeichnis der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	Chemikalie	Hersteller
$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	MoO_2Cl_2	Unbek.
TiCl_3	Unbek.	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Unbek.
$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	Fluka	$\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Unbek.
$\text{V}(\text{acac})_3$	Unbek.	PdCl_2	Unbek.
$\text{OV}(\text{acac})_2$	Unbek.	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Unbek.
VO_2	Lagerbestand	$\text{K}_2[\text{PdCl}]_6$	Acros
$\text{OV}(\text{O}^i\text{Pr})_2$	Unbek.	AgNO_3	Fluka
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fluka
CrO_3	Merck	SnCl_2	Fluka
MnCl_2	Lagerbestand	SnCl_4	Lagerbestand
$\text{Mn}(\text{acac})_3$	Aldrich	SbCl_3	Unbek.
$\text{Mn}(\text{Oac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fluka	SbCl_5	Unbek.
FeBr_2	Aldrich	TeCl_4	Johnson Matthey
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	Lagerbestand	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fluka
$\text{Co}(\text{acac})_3$	Unbek.	HfCl_4	Alfa
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Lagerbestand	WCl_4	Unbek.
$\text{Ni}(\text{Oac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Unbek.	WCl_6	Lagerbestand
CuBr	Unbek.	ReCl_5	Aldrich
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Lagerbestand	IrCl_3	Aldrich
ZnCl_2	Fluka	PtCl_2	Lagerbestand
$\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$	Aldrich	$\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
$\text{Ge}(\text{OEt})_4$	Unbek.	AuBr_3	Aldrich
AsCl_3	Strem	$\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
SeO_3	Lagerbestand	BiI_3	Aldrich

Chemikalie	Hersteller	Chemikalie	Hersteller
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fluka	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	Alfa
$\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$	Aldrich	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	Aldrich
NbBr_5	Aldrich	$\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
MoCl_3	Aldrich	$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
$\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
$\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	Aldrich
$\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	$\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka	Ethanol	Lagerbestand
$\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	2-Propanol	Lagerbestand
$\text{Th}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	HCl	Fluka
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	Fluka	H_3PO_4	Unbek.
$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	Unbek.	$\text{MeSi}(\text{OEt})_3$	Aldrich
$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	Fluka	4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone	Aldrich
$\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$	Aldrich		
$\text{Al}(\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu})_3$	Aldrich	Benzol	Fluka
Methanol	Fluka	synthetische Luft	Messer Griesheim

5.3 Verzeichnis der verwendeten Geräte und Software

Die zur Durchführung der Katalysatorcharakterisierung und der Oxidationsreaktionen eingesetzten Geräte sowie die zur Auswertung verwendete Software sind in Tab. 5.2 aufgeführt.

Tab. 5.2: Verzeichnis der verwendeten Geräte und Auswertesoftware

Gerät	Hersteller	Typenbezeichnung
FTIR-Spektrometer	Bruker Software: Opus 2.1	IFS 48
Gaschromatograph	Fisons Software: Chrom-Card for Windows	GC 8000 series mit AS 800
HRTEM	Hitachi	HF-2000
Infusionspumpe	Precidor	Infors AG
Kohlenmonoxidsensor	IMR GmbH	IMR 1500
Kohlendioxidsensor	Winter	Tracker 220
Laborroboter	Tecan Software: KSP Logic	Miniprep 50
Massendurchflußregler	Bronkhorst	F-201 C-FA-22-V
Muffelofen	Carbolite	CWF 1100
Muffelofen	Ströhlein	CSF 1100
Physisorptionsmessgerät	Fisons	Sorpty 1750
Physisorptionsmessgerät	Coulter	Omnisorp 360
Quadrupolmassenspektrometer	BALZERS Software: Quadstar 422	ThermoStar GSD 300 T
Quadrupolmassenspektrometer	BALZERS Software: Quadstar 422	QMS 150
Reaktionskalorimeter	METTLER TOLEDO	RC1
Röntgenfluoreszenzspektrometer	Röntgenanalytik Meßtechnik	Eagle µProbe
Röntgenpulverdiffraktometer	STOE	STADI 2/PL
Sektorfeldmassenspektrometer	AMD Intectra GmbH Software: MSS Maspec	AMD-MMH 1
Steueranlage	HiTEC Zang Software: LabVision	MSR-manager
Temperaturregler	Schuntermann & Benninghoven	Digitemp mC 5100

5.4 Konstruktionszeichnungen der druckbetriebenen Strömungsrohre

In den folgenden Abbildungen sind die für die verschiedenen Oxidationsreaktionen verwendeten Reaktoren, die in der Feinmechanik des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung von H. W. Schmidt konstruiert worden sind, dargestellt.

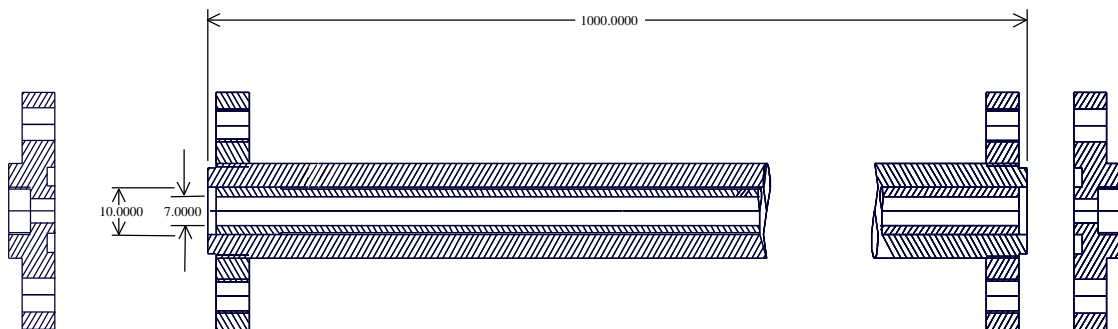


Abb. 5-1: Konstruktionszeichnung des Stahlinnenrohres von Reaktor 1.

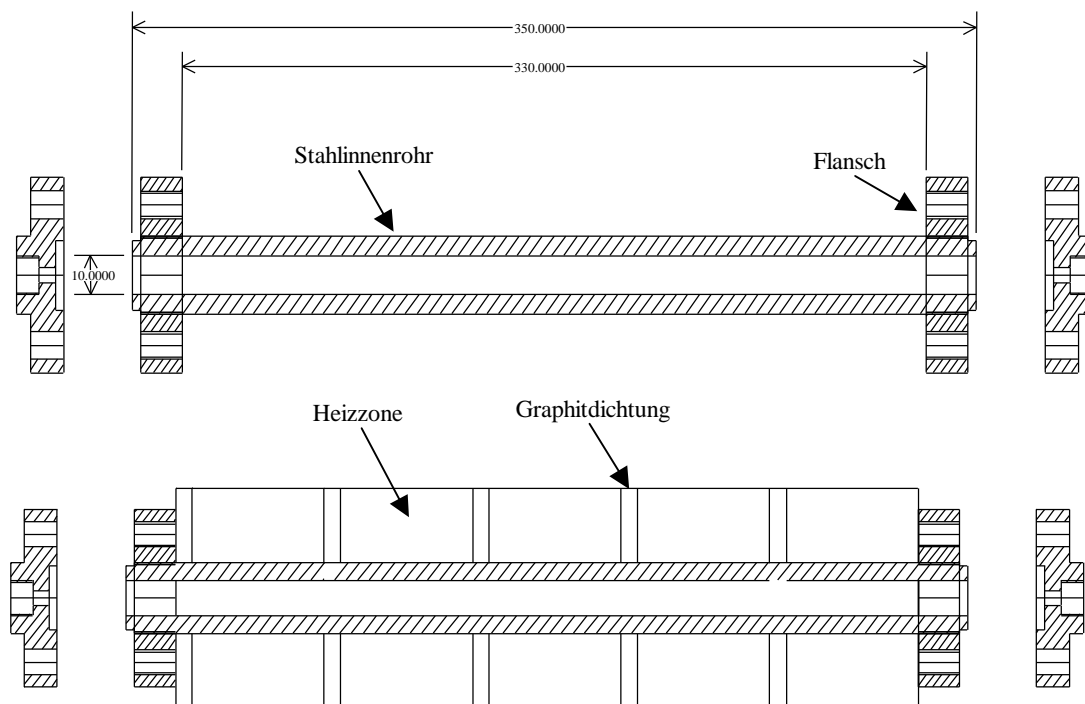


Abb. 5-2: Konstruktionszeichnung des Reaktors 2.

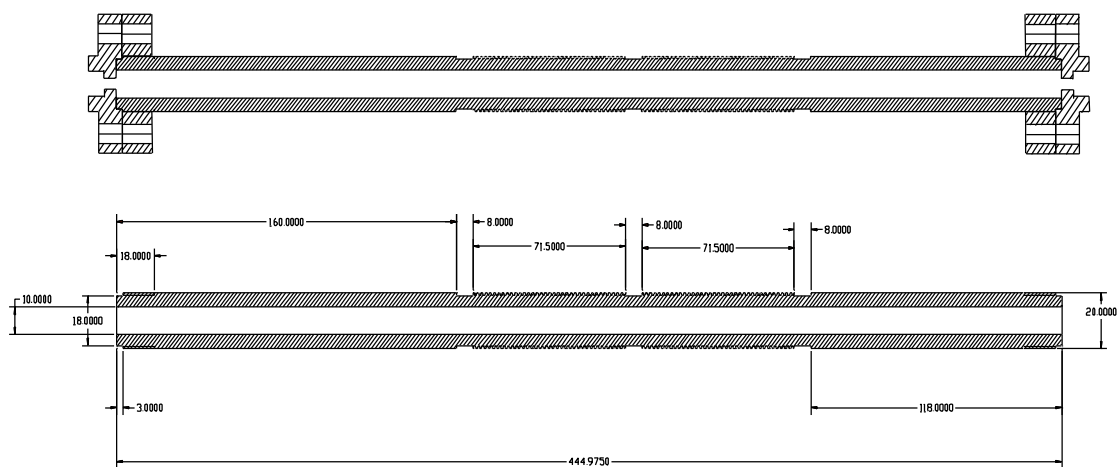


Abb. 5-3: Konstruktionszeichnung des Stahlinnenrohres von Reaktor 3.

6 Literaturverzeichnis

- [¹] M. M. Bettahar, G. Constantin, L. Savary, J. C. Lavalley, *Appl. Catal. A: General* **1** (1996), 145
- [²] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, VCH Weinheim 1994
- [³] S. Rebsdat, D. Mayer, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Auflage, VCH Weinheim, **Vol A10** (1987), 117
- [⁴] H. Kanoh, T. Nishimura, A. Ayame, *J. Catal.* **57** (1979), 372
- [⁵] S. Topham, *Catal.: Sci. Technol.* **7** (1985), 1
- [⁶] Special issue: Combinatorial Chemistry, *Acc. Chem. Res.* (1996), 29
- [⁷] J. Falbe, M. Regitz, *CD Römpp Chemie Lexikon*, 9. Auflage, Thieme Stuttgart 1995
- [⁸] S. Moeschlin, *Klinik und Therapie der Vergiftungen*, Thieme Stuttgart 1986
- [⁹] *Chemical Week* (1998), Feb. 25, 46
- [¹⁰] Kosmetik-VO vom 19. Juni 1985 (BGBII 1985, S. 1083), letzte Änderungs-VO vom 21.3.1990 (BGBII 1990, S. 589)
- [¹¹] Stamicarbon, GB 753922 (1954)
- [¹²] Monsanto, US 2632028 (1949)
- [¹³] W. Prahl, W. Mathes, *Angew. Chem.* **52** (1939), 591
- [¹⁴] Gulf Research and Development Co., US 3591644 (1971)
- [¹⁵] C. M. Selwitz, V. A. Notaro, Symposium on Advances in Petrochemical Technology, Am. Chem. Society Meeting, New York (1972)
- [¹⁶] Dow Chemical, US 4079075 (1978)
- [¹⁷] Gadot, EP-A 88401921.7 (1988)
- [¹⁸] Dow Chemical, US 2954407 (1954)
- [¹⁹] W. W. Kaeding, R. O. Lindblom, R. G. Temple, *Ind. Eng. Chem.* **53** (1961), 805
- [²⁰] H. Hock, S. Lang, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **77** (1944), 257
- [²¹] Distillers Co., GB 653761 (1948)
- [²²] Phenolchemie, DE 1131674 (1960)

-
- [²³] Hercules Powder Co., US 2663735 (1949)
- [²⁴] Phenolchemie, DE 1112527 (1959)
- [²⁵] Imperial Chemical Industries, DOS 1543703 (1969)
- [²⁶] A. Kunai, K. Ishihata, S. Ito, K. Sasaki, *Chem. Lett.* (1988), 1967
- [²⁷] T. Miyake, M. Hamada, Y. Sasaki, M. Oguri, *Appl. Catal. A* **131** (1995), 33
- [²⁸] T. Kitano, Y. Kuroda, M. Mori, S. Ito, K. Sasaki, M. Nitta, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1993), 981
- [²⁹] K. Sasaki, T. Kitano, T. Nakai, M. Mori, S. Ito, M. Nitta, K. Takehira, *New Developments in Selective Oxidation II* (1994), Elsevier Science B. V., 451
- [³⁰] C. Walling, *Acc. Chem. Res.* **8** (1975), 125
- [³¹] L. I. Kuznetsova, L. G. Detusheva, M. A. Fedotov, V. A. Likholobov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **111** (1996), 81
- [³²] S. Tamagaki, M. Sasaki, W. Tagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62** (1989), 153
- [³³] E. A. Karakhanov, A. G. Dedov, *Neftekhimiya* **28** (1988), 352
- [³⁴] S. Tamagaki, K. Suzuki, H. Okamoto, W. Tagaki, *Tetrahedron Lett.* **24** (1982), 4847
- [³⁵] M. Bonchio, V. Conte, F. Di Furia, G. Modena, *J. Org. Chem.* **54** (1989), 4368
- [³⁶] M. Bianchi, M. Bonchio, V. Conte, F. Coppa, F. Di Furia, G. Modena, S. Moro, S. Standen, *J. Mol. Catal.* **83** (1993), 107
- [³⁷] G. B. Shul'pin, D. Attanasio, L. Suber, *J. Catal.* **142** (1993), 147
- [³⁸] T. Tagawa, J. Y. Seo, S. Goto, *J. Mol. Catal.* **78** (1993), 201
- [³⁹] Y. J. Seo, T. Tagawa, S. Goto, *J. Chem. Eng. Jpn.* **27** (1994), 307
- [⁴⁰] Y. J. Seo, T. Tagawa, S. Goto, *React. Kinet. Catal. Lett.* **54** (1995), 265
- [⁴¹] M. Stöckmann, *Dissertation*, Universität GH Essen, Verlag Mainz, Aachen (2000)
- [⁴²] F. Konietzki, *Dissertation*, Universität GH Essen, Verlag Mainz, Aachen (1999)
- [⁴³] A. V. Ramaswamy, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, *Microporous Mat.* **2** (1994), 451
- [⁴⁴] A. Bhaumik, P. Mukherjee, R. Kumar, *J. Catal.* **178** (1998), 101

-
- [⁴⁵] W. Zhang, J. Wang, P. Tanev, T. Pinnavaia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1996), 979
- [⁴⁶] N. K. Mal, V. Ramaswamy, S. Ganapathy, A. V. Ramaswamy, *Appl. Catal. A* **125** (1995), 233
- [⁴⁷] R. Neumann, M. Chava, M. Levin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993), 1685
- [⁴⁸] Y.-W. Chen, Y.-H. Lu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999), 1893
- [⁴⁹] Y.-J. Seo, Y. Mukai, T. Tagawa, S. Goto, *J. Mol. Catal. A* **120** (1997), 149
- [⁵⁰] T. Jintoku, K. Takaki, Y. Fujiwara, Y. Fuchita, K. Hiraki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63** (1990), 438
- [⁵¹] T. Jintoku, K. Nishimura, K. Takaki, Y. Fujiwara, *Chem. Lett.* (1990), 1687
- [⁵²] L. C. Passoni, A. T. Cruz, R. Buffon, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A* **120** (1997), 117
- [⁵³] H. Harter, Dtsch. Reichspatent Nr. 606695 (1934)
- [⁵⁴] L. V. Piryutko, O. O. Parenago, E. V. Lunina, A. S. Kharitonov, L. G. Okkel, G. I. Panov, *React. Kinet. Catal. Lett.* **52** (1994), 275
- [⁵⁵] Borekov Institute of Catalysis, WO 95/27691 (1995)
- [⁵⁶] Solvay Process Co., US 2328920 (1943)
- [⁵⁷] Solvay Process Co., US 2223383 (1940)
- [⁵⁸] J. D. Bittner, J. B. Howard, *Eighteenth Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, (1981), 1105
- [⁵⁹] K. Brezinsky, *Prog. Energy Combust. Sci.* **70** (1986), 1
- [⁶⁰] D. A. Bittker, *Combust. Sci. and Tech.* **79** (1991), 49
- [⁶¹] Y. Tan, P. Frank, *Twenty-Sixth Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, (1996), 677
- [⁶²] R. P. Lindstedt, G. Skevis, *Combust. Flame* **99** (1994), 551
- [⁶³] H.-Y. Zhang, J. T. McKinnon, *Combust. Sci. and Tech.* **107** (1995), 261
- [⁶⁴] Gulf Research and Development Co., US 3360572 (1967)
- [⁶⁵] D. R. Ashmead, GB 1274653 (1968)
- [⁶⁶] Socony-Vacuum Oil Co., US 2440233 (1948)
- [⁶⁷] Socony-Vacuum Oil Co., US 2440234 (1948)
- [⁶⁸] Solvay Process Co., US 2382148 (1945)

-
- [⁶⁹] I. G. Farben, Dtsch. Reichspatent Nr. 501467 (1930)
- [⁷⁰] Imperial Chemical Industries, GB 628503 (1949)
- [⁷¹] Sun Oil Co., US 3444095 (1969)
- [⁷²] Mitsui Toatsu, JP 48061439 (1971)
- [⁷³] Mitsui Petrochemical, JP 61186335 (1986)
- [⁷⁴] T. Fukushi, W. Ueda, Y. Morikawa, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **28** (1989), 1587
- [⁷⁵] Toray, JP 4901271 (1974)
- [⁷⁶] Ube Industries, DE 3047102 (1980)
- [⁷⁷] Ube Industries, JP 56077234 (1981)
- [⁷⁸] K. Lohbeck, H. Haferkorn, W. Fuhrmann, N. Fedtke, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Auflage, VCH Weinheim, **Vol A16** (1990), 53
- [⁷⁹] Socony-Vacuum Oil Co., US 2456597 (1948)
- [⁸⁰] J. Haber, *Handbook of heterogeneous catalysis*, VCH Weinheim (1997), 2253
- [⁸¹] J. Haber, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **72** (1992), 279
- [⁸²] G. Franz, R. A. Sheldon, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Auflage, VCH Weinheim, **Vol A18** (1991)
- [⁸³] J. Haber, *Chemical Industries (Dekker)* **53** (1994), 151
- [⁸⁴] N. M. Emanuel, G. E. Zaikov, Z. K. Maizus, *Medium Effects in Radical Reactions*, Pergamon Press, Oxford (1984)
- [⁸⁵] H. Hiller et al., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Auflage, VCH Weinheim, **Vol A12** (1989), 169
- [⁸⁶] P. Pässler, W. Hefner, H.-J. Wernicke, G. Ebersberg, R. Müller, J. Bässler, D. Mayer, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Auflage, VCH Weinheim, **Vol A1** (1991), 97
- [⁸⁷] V.D. Sokolovskii, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **32** (1990), 1
- [⁸⁸] G. I. Panov, A. K. Uriarte, M. A. Rodkin, V. I. Sobolev, *Catal. Today* **41** (1998), 365
- [⁸⁹] R. Burch, M. J. Hayes, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **100** (1995), 13
- [⁹⁰] P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Special Suppl.* **3** (1954), 41
- [⁹¹] J. A. Schwarz, *Chem. Rev.* **95** (1995), 477

-
- [⁹²] R. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem.* **108** (1996), 1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35** (1996), 1421
- [⁹³] J. J. E. Moreau, M. Wong Chi Man, *Coordination Chem. Rev.* **178-180** (1998), 1073
- [⁹⁴] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **90** (1990), 33
- [⁹⁵] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, London (1990)
- [⁹⁶] C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, R. A. Assink, B. D. Kay, C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* **63** (1984), 45
- [⁹⁷] A. Larbot, J.-P. Fabre, C. Guizard, L. Cot, *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989), 257
- [⁹⁸] P. Fischer, I.-C. Tilgner, F. M. Bohnen, H. Rehage, W. F. Maier, *Microporous Mater.* **5** (1995), 77
- [⁹⁹] W. F. Maier, I.-C. Tilgner, M. Wiedorn, H.-C. Ko, *Adv. Mater.* **5** (1993), 726
- [¹⁰⁰] J. Livage, *Chem. Mater.* **3** (1991), 578
- [¹⁰¹] R. Neumann, M. Levin-Elad, *Appl. Catal. A.* **122** (1995), 85
- [¹⁰²] S. Klein, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **108** (1996), 2376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35** (1996), 2230
- [¹⁰³] W.F. Maier, J. A. Martens, S. Klein, J. Heilmann, R. Parton, K. Vercruysse, P. A. Jacobs, *Angew. Chem.* **108** (1996), 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35** (1996), 180
- [¹⁰⁴] S. Klein, *Dissertation*, Universität GH Essen, Essen (1996)
- [¹⁰⁵] M. Schneider, A. Baiker, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **37** (4) (1995), 515
- [¹⁰⁶] G. M. Pajonk, *Appl. Catal.* **72** (1991), 217
- [¹⁰⁷] G. M. Pajonk, *Catal. Today* **35** (1997), 319
- [¹⁰⁸] R. D. Gonzalez, T. Lopez, R. Gomez, *Catal. Today* **35** (1997), 293
- [¹⁰⁹] W. F. Maier, *ACS, Division of Fuel Chemistry* **Vol 43, 3** (1998), 534
- [¹¹⁰] W. F. Maier, *Angew. Chem.* **111** (1999), 1294, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38** (1999), 1216
- [¹¹¹] M. A. Gallop, R. W. Barrett, W. J. Dower, S. P. A. Fodor, E. M. Gordon, *J. Med. Chem.* **37** (1994), 1233

-
- [¹¹²] E. M. Gordon, R. W. Barrett, W. J. Dower, S. P. A. Fodor, M. A. Gallop, *J. Med. Chem.* **37** (1994), 1385
- [¹¹³] A. W. Czarnik, *Acc. Chem. Res.* **29** (1996), 112
- [¹¹⁴] P. M. Doyle, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **64** (1995), 317
- [¹¹⁵] K. Frobel, T. Kramer, *Chem. Unserer Zeit* **30** (1996), 270
- [¹¹⁶] N. Terrett, *Drug Discovery Today* **3** (1998), 46
- [¹¹⁷] A. H. Hoveyda, *Chemistry & Biology* **5** (1998), 191
- [¹¹⁸] F. Balkenhohl, C. von dem Busche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **108** (1996), 2436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35** (1996), 2288
- [¹¹⁹] B. Jandeleit, H. W. Turner, T. Uno, J. A. M. van Beek, W. H. Weinberg, *CatTech.* **4** (1998), 101
- [¹²⁰] W. H. Weinberg, B. Jandeleit, K. Self, H. W. Turner, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **3** (1998), 104
- [¹²¹] T. Bein, *Angew. Chem.* **111** (1999), 335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38** (1999), 323
- [¹²²] R. H. Crabtree, *Chemtech* (1999), 21
- [¹²³] B. Jandeleit, W. H. Weinberg, *Chemistry & Industry* (1998), 795
- [¹²⁴] R. Schlögel, *Angew. Chem.* **110** (1998), 2467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37** (1998), 2333
- [¹²⁵] B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **111** (1999), 2648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38** (1999), 2494
- [¹²⁶] X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schulz, *Science* **268** (1995), 1738
- [¹²⁷] X.-D. Xiang, P. G. Schultz, *Physica C* **282-287** (1997), 428
- [¹²⁸] G. Briceno, H. Chang, X. Sun, P. G. Schultz, X.-D. Xiang, *Science* **270** (1995), 273
- [¹²⁹] E. Danielson, M. Devenney, D. M. Giaquinta, J. H. Golden, R. C. Haushalter, E. W. McFarland, D. M. Poojary, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, *Science* **279** (1998), 837
- [¹³⁰] E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, *Nature* **389** (1997), 944

-
- [¹³¹] E. Danielson, M. Devenney, D. M. Giaquinta, J. H. Golden, R. C. Haushalter, E. W. McFarland, D. M. Poojary, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. Diwu, *J. Mol. Struct.* **470** (1998), 229
- [¹³²] J. Wang, Y. Yoo, C. Gao, I. Takeuchi, X.-D. Sun, H. Chang, X.-D. Xiang, P. G. Schultz, *Science* **279** (1998), 1712
- [¹³³] D. R. Liu, P. G. Schultz, , *Angew. Chem.* **111** (1999), 36; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38** (1999), 37
- [¹³⁴] R. B. van Dover, L. F. Schneemeyer, R. M. Fleming, *Nature* **392** (1998), 162
- [¹³⁵] H. Chang, C. Gao, I. Takeuchi, Y. Yoo, J. Wang, P. G. Schultz, X.-D. Xiang, R. P. Sharma, M. Downes, T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998), 2185
- [¹³⁶] Y. Lu, T. Wie, F. Diewer, Y. Lu, N.-B. Ming, P. G. Schultz, X.-D. Xiang, *Science* **276** (1997), 2004
- [¹³⁷] X. D. Sun, K. A. Wang, Y. Yoo, W. G. Wallace-Fredman, C. Gao, X. D. Xiang, P. G. Schultz, *Adv. Mater.* **9** (1997), 1046
- [¹³⁸] E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Science* **280** (1998), 1735
- [¹³⁹] J. Klein, *Dissertation*, Universität GH Essen, Verlag Mainz, Aachen (1999)
- [¹⁴⁰] D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angew. Chem.* **110** (1998), 629; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37** (1998), 609
- [¹⁴¹] J. Klein, C. W. Lehmann, H. -W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **110** (1998), 3557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37** (1998), 3369
- [¹⁴²] F. C. Moates, M. Somani, J. Annamalai, J. T. Richardson, D. Luss, R. C. Willson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996), 4801
- [¹⁴³] S. J. Taylor, J. P. Morken, *Science* **280** (1998), 267
- [¹⁴⁴] M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kühling, A. Holzwarth, *Angew. Chem.* **110** (1998), 2792; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37** (1998), 2648
- [¹⁴⁵] A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **110** (1998), 2788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37** (1998), 2644
- [¹⁴⁶] S. M. Senkan, *Nature* **394** (1998), 350

-
- [¹⁴⁷] P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **111** (1999), 508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38** (1999), 484
- [¹⁴⁸] Symyx Technologies, WO 98/15969 (1998)
- [¹⁴⁹] S. Senkan, K. Krantz, S. Ozturk, V. Zengin, I. Onal, *Angew. Chem.* **111** (1999), 2965; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38** (1999), 2794
- [¹⁵⁰] U. Rodemerck, P. Ignaszewski, M. Lucas, P. Claus, M. Baerns, *Tagungsband: Kombinatorische Katalyse- und Materialforschung*, Dechema e.V., 28-29.06.1999, Frankfurt (1999)
- [¹⁵¹] T. Zech, D. Höenicke, A. Lohf, K. Golbig, T. Richter, *Tagungsband: Kombinatorische Katalyse- und Materialforschung*, Dechema e.V., 28-29.06.1999, Frankfurt (1999)
- [¹⁵²] U. Rodemerck, P. Ignaszewski, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **71** (1999), 873
- [¹⁵³] C. Hofmann, A. Wolf, F. Schüth, *Angew. Chem.* **111** (1999), 2971; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38** (1999), 2800
- [¹⁵⁴] J. Seifert, G. Emig, *Chem. Ing. Tech.* **59** (1987), 475
- [¹⁵⁵] S. Storck, H. Bretinger, W. F. Maier, *Appl. Catal. A* **174** (1998), 137
- [¹⁵⁶] G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* **16** (1983), 470
- [¹⁵⁷] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938), 309
- [¹⁵⁸] A. Saito, H. C. Foley, *Microporous Mater.* **3** (1995), 531
- [¹⁵⁹] S. Lowell, J. E. Shields, *Powder Surface and Porosity*, Chapman & Hall, New York 1991
- [¹⁶⁰] J. Livage, *Chem. Mater.* **3** (1991), 578
- [¹⁶¹] S. Storck, *Dissertation*, Universität GH Essen, Verlag Mainz, Aachen (1999)
- [¹⁶²] C. C. Perry, X. Liu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **87** (1991), 761
- [¹⁶³] P. R. H. P. Rao, A. V. Ramaswamy, P. Ratnasamy, *J. Catal.* **137** (1992), 225
- [¹⁶⁴] D. C. M. Dutoit, M. Schneider, P. Fabrizioli, A. Baiker, *J. Mater. Chem.* **7** (1997), 271
- [¹⁶⁵] mündliche Mitteilung Dipl. -Ing. U. Häusig, MPI für Kohlenforschung

- [¹⁶⁶] H. O. Folkins, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Auflage, VCH Weinheim, **Vol A3** (1985), 475
- [¹⁶⁷] H. Orzesek, *Dissertation*, Universität GH Essen, Verlag Mainz, Aachen (1998)
- [¹⁶⁸] F. Bandermann, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Auflage, VCH Weinheim, **Vol A1** (1985), 293
- [¹⁶⁹] mündliche Mitteilung Dr . U. Notheis (Bayer AG)
- [¹⁷⁰] A. B. Stiles, *Catalyst Manufacture*, Marcel Dekker, Inc, New York and Basel (1983)
- [¹⁷¹] R. D. Oldroyd, G. Sankar, J. M. Thomas, M. Hunnius, W. F. Maier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94** (1998), 3177
- [¹⁷²] S. G. Zhang, M. Ariyuki, H. Mishima, S. Higashimoto, H. Yamashita, M. Anpo, *Microporous and Mesoporous Materials* **21** (1998), 621
- [¹⁷³] Kubelka, P., Munk, F., *Z. Tech. Phys.* **12**, 593 (1931)